

PGS. TS. Đinh Thị Ngọc

HOÁ HỌC

DẦU MỎ VÀ KHÍ

► Dùng làm tài liệu giảng dạy
cho sinh viên Đại học Bách Khoa
và các trường khác



NHÀ XUẤT BẢN
KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

PGS. TS. ĐÌNH THỊ NGỌ

HOÁ HỌC DẦU MỎ VÀ KHÍ

*Giáo trình cho sinh viên và Cao học
trường Đại học Bách khoa Hà Nội và các trường khác
(In lần thứ 4 có sửa chữa và bổ sung)*



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI**

LỜI NÓI ĐẦU

Dầu mỏ được con người biết đến từ thời cổ xưa, đến thế kỷ XVIII, dầu mỏ được sử dụng làm nhiên liệu để đốt cháy, thắp sáng. Sang thế kỷ XIX, dầu được coi như là nguồn nhiên liệu chính cho mọi phương tiện giao thông và cho nền kinh tế quốc dân. Hiện nay, dầu mỏ đã trở thành nguồn năng lượng quan trọng nhất của mọi quốc gia trên thế giới. Khoảng 65 đến 70% năng lượng sử dụng đi từ dầu mỏ, chỉ có 20 đến 22% năng lượng đi từ than, 5 đến 6% từ năng lượng nước và 8 đến 12% từ năng lượng hạt nhân.

Bên cạnh đó, hướng sử dụng mạnh mẽ và có hiệu quả nhất của dầu mỏ là làm nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hoá dầu như: sản xuất cao su, chất dẻo, tơ sợi tổng hợp, các chất hoạt động bề mặt, phân bón,... thậm chí cả protein.

Ngoài các sản phẩm nhiên liệu và sản phẩm hoá học của dầu mỏ, các sản phẩm phi nhiên liệu như dầu mỡ bôi trơn, nhựa đường, hắc ín... cũng là một phần quan trọng trong sự phát triển của công nghiệp. Nếu không có dầu mỡ bôi trơn thì không thể có công nghiệp động cơ, máy móc, là nền tảng của kinh tế xã hội.

Hiệu quả sử dụng dầu mỏ phụ thuộc vào chất lượng của các quá trình chế biến, trong đó các quá trình xúc tác giữ vai trò quan trọng. Theo các chuyên gia về hoá dầu ở Châu Âu, việc đưa dầu mỏ qua các quá trình chế biến sẽ nâng cao được hiệu quả sử dụng của dầu mỏ lên 5 lần, và như vậy tiết kiệm được nguồn tài nguyên quý hiếm này.

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của công nghiệp dầu khí trên thế giới, dầu khí Việt Nam cũng đã được phát hiện từ những năm 1970 và đang trên đà phát triển. Chúng ta đã tìm ra nhiều mỏ chứa dầu với trữ lượng tương đối lớn như mỏ Bạch Hổ, Đại Hùng, mỏ Sư tử đen, mỏ Rồng ở vùng Nam Côn Sơn; các mỏ khí như Tiền Hải (Thái Bình), Lan

Tây, Lan Đỏ... Đây là nguồn tài nguyên quý để giúp nước ta có thể bước vào kỷ nguyên mới của công nghệ dầu khí. Nhà máy lọc dầu số 1 Dung Quất với công suất 6,5 triệu tấn/năm sắp hoàn thành và đang tiến hành dự án tiền khả thi nhà máy lọc dầu số 2 và số 3. Do vậy hiểu biết và áp dụng các khoa học, công nghệ tiên tiến trong lĩnh vực hoá dầu là một đòi hỏi cấp bách cho sự nghiệp phát triển.

Tài liệu này nhằm cung cấp các kiến thức cơ bản về hoá học dầu mỏ và khí cho sinh viên, học viên cao học ngành công nghệ hữu cơ hoá dầu của trường Đại học Bách khoa Hà Nội và các trường khác. Các nội dung được sắp xếp thành hai phần chính: *Hoá học dầu thô* (từ chương I đến chương IV) và *Hoá học các quá trình chế biến dầu* (từ chương V đến chương XV).

Tác giả xin chân thành cảm ơn mọi góp ý của bạn đọc về nội dung và hình thức để lần tái bản sau tài liệu sẽ được hoàn thiện hơn.

Tác giả

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	3
-------------	---

<i>PHẦN THỨ NHẤT</i>	
HOÁ HỌC DẦU MỎ	9

<i>Chương I</i>	
NGUỒN GỐC DẦU MỎ VÀ KHÍ	9
I.1. Nguồn gốc khoáng	9
I.2. Nguồn gốc hữu cơ	10

<i>Chương II</i>	
THÀNH PHẦN HOÁ HỌC VÀ PHÂN LOẠI DẦU MỎ	13
II.1. Thành phần hydrocacbon trong dầu mỏ	13
II.2. Các thành phần phi hydrocacbon	16
II.3. Phân loại dầu mỏ	20
II.4. Thành phần và phân loại khí	23

<i>Chương III</i>	
ỨNG DỤNG CỦA CÁC PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ	25
III.1. Phân đoạn khí	25
III.2. Phân đoạn xăng	32
III.3. Phân đoạn kerosen	49
III.4. Phân đoạn gasoil nhẹ	54
III.5. Phân đoạn gasoil nặng (phân đoạn dầu nhờn)	59
III.6. Phân đoạn cặn dầu mỏ (gudron)	68

Chương IV	
CÁC ĐẶC TRƯNG HOÁ LÝ VÀ SỰ ĐÁNH GIÁ	
CHẤT LƯỢNG DẦU MỎ	72
IV.1. Xác định các đặc trưng hoá lý của phân đoạn dầu mỏ	72
IV.2. Đánh giá chất lượng của dầu mỏ	90

PHẦN THỨ HAI	
HOÁ HỌC CÁC QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN DẦU	97

Chương V	
QUÁ TRÌNH CRACKING	97
V.1. Cracking nhiệt	97
V.2. Cracking xúc tác	100
V.3. Hydrocracking	116

Chương VI	
QUÁ TRÌNH REFORMING	125
VI.1. Cơ sở hoá học	125
VI.2. Mục đích của quá trình reforming	127
VI.3. Xúc tác reforming	127
VI.4. Cơ chế phản ứng reforming	132
VI.5. Nguyên liệu và sản phẩm thu của quá trình	134
VI.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình reforming xúc tác	137
VI.7. Tiến bộ về công nghệ reforming xúc tác	140
VI.8. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng của xúc tác	141

Chương VII	
QUÁ TRÌNH IZOME HOÁ	143
VII.1. Khái niệm	143
VII.2. Xúc tác của quá trình izome hoá	143
VII.3. Cơ chế phản ứng izome hoá	145

Chương VIII

QUÁ TRÌNH POLYME HOÁ 152

VIII.1. Khái niệm	152
VIII.2. Xúc tác và cơ chế phản ứng polyme hoá tạo xăng	152
VIII.3. Polyme hoá tạo nhiên liệu điêzen	154
VIII.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình polyme hoá	155
VIII.5. Nguyên liệu cho quá trình polyme hoá	157

Chương IX

QUÁ TRÌNH ALKYL HOÁ 158

IX.1. Khái niệm	158
IX.2. Alkyl hoá alcan	158
IX.3. Alkyl hoá benzen và các aren khác	161
IX.4. Các yếu tố ảnh hưởng	162

Chương X

QUÁ TRÌNH THƠM HOÁ CÁC ALCAN VÀ OLEFIN NHẸ 164

X.1. Ý nghĩa	164
X.2. Xúc tác và các loại phản ứng thơm hoá	164

Chương XI

QUÁ TRÌNH PHA TRỘN TẠO SẢN PHẨM 176

XI.1. Ý nghĩa	176
XI.2. Pha trộn tạo xăng	176
XI.3. Pha trộn tạo nhiên liệu phản lực và điêzen	180
XI.4. Pha trộn tạo dầu nhờn	181

Chương XII

QUÁ TRÌNH HYDRO HOÁ, DEHYDRO HOÁ 191

XII.1. Khái niệm	191
XII.2. Xúc tác hydro hoá	191

XII.3. Hoá học và cơ chế phản ứng hydro hoá và dehydro hoá	196
XII.4. Ứng dụng của quá trình hydro hoá và dehydro hoá	199

Chương XIII

LÀM SẠCH CÁC SẢN PHẨM DẦU MỎ	201
XIII.1. Ý nghĩa của quá trình	201
XIII.2. Làm sạch bằng phương pháp hoá học	202
XIII.3. Làm sạch bằng hấp phụ và xúc tác	204

Chương XIV

ZEOLIT VÀ VAI TRÒ XÚC TÁC CỦA NÓ TRONG LỌC - HOÁ DẦU	207
XIV.1. Tổng quan về zeolit	207
XIV.2. Ứng dụng của zeolit trong lọc - hoá dầu	227

Chương XV

SƠ LƯỢC VỀ DẦU MỎ VÀ KHÍ CỦA VIỆT NAM	237
XV.1. Khái quát chung	237
XV.2. Đặc điểm dầu thô Việt Nam	238
XV.3. Khả năng sản xuất nhiên liệu và công nghiệp tổng hợp hoá dầu đi từ dầu mỏ Việt Nam	252

PHỤ LỤC	256
----------------	-----

TÀI LIỆU THAM KHẢO	263
---------------------------	-----

PHẦN THỨ NHẤT

DẦU THÔ

Chương I

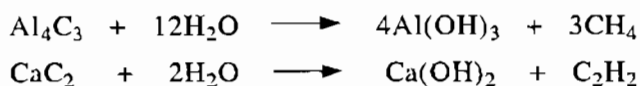
NGUỒN GỐC DẦU MỎ VÀ KHÍ

Dầu mỏ và khí là những khoáng vật phong phú nhất trong tự nhiên, chúng có mặt ở nhiều nơi trong lòng đất. Để giúp cho việc tìm kiếm các khu vực chứa dầu khí, thì nghiên cứu nguồn gốc, xuất xứ của dầu khí là rất quan trọng.

Có rất nhiều ý kiến tranh luận về quá trình hình thành các chất hydrocarbon trong dầu khí, nhưng chủ yếu là hai giả thuyết: giả thuyết về nguồn gốc vô cơ (gọi là nguồn gốc khoáng) và nguồn gốc hữu cơ của dầu mỏ.

I.1. NGUỒN GỐC KHOÁNG

Theo giả thuyết này, trong lòng Trái đất có chứa các cacbua kim loại như Al_4C_3 , CaC_2 . Các chất này bị phân huỷ bởi nước để tạo ra CH_4 và C_2H_2 :



Các chất khởi đầu đó (CH_4 , C_2H_2) qua quá trình biến đổi dưới tác dụng của nhiệt độ, áp suất cao trong lòng đất và xúc tác là các khoáng sét, tạo thành những loại hydrocarbon có trong dầu khí.

Để chứng minh cho điều đó, năm 1866, Berthelot đã tổng hợp được hydrocarbon thơm từ axetylen ở nhiệt độ cao trên xúc tác. Năm 1901, Sabatier và Sendereus thực hiện phản ứng hydro hoá axetylen trên xúc tác niken và sắt ở nhiệt độ trong khoảng 200 đến 300°C, đã thu được một loạt các hydrocarbon tương ứng như trong thành phần của dầu. Cùng với hàng loạt các thí nghiệm như trên, giả thuyết về nguồn gốc vô cơ của dầu mỏ đã được chấp nhận trong một thời gian khá dài.

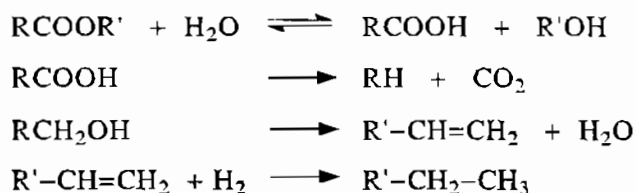
Sau này, khi trình độ khoa học và kỹ thuật ngày càng phát triển thì người ta bắt đầu hoài nghi luận điểm trên vì:

- Đã phân tích được (bằng các phương pháp hiện đại) trong dầu thô có chứa các clorofin có nguồn gốc từ động thực vật.
- Trong vỏ quả đất, hàm lượng cacbua kim loại là không đáng kể.
- Các hydrocacbon thường gặp trong các lớp trầm tích, tại đó nhiệt độ ít khi vượt quá $150 \div 200^{\circ}\text{C}$ (vì áp suất rất cao), nên không đủ nhiệt độ cần thiết cho phản ứng tổng hợp xảy ra.

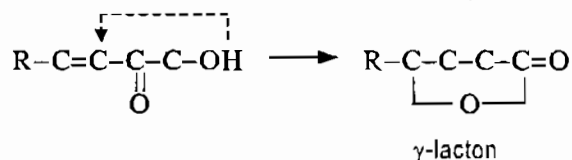
Chính vì vậy mà giả thuyết nguồn gốc vô cơ ngày càng phai mờ do có ít căn cứ.

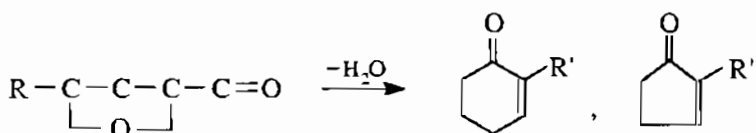
I.2. NGUỒN GỐC HỮU CƠ

Đó là giả thuyết về sự hình thành dầu mỏ từ các vật liệu hữu cơ ban đầu. Những vật liệu đó chính là xác động thực vật biển, hoặc trên cạn nhưng bị các dòng sông cuốn trôi ra biển, qua thời gian dài (hàng triệu năm) được lắng đọng xuống đáy biển. Ở trong nước biển có rất nhiều các loại vi khuẩn hiếu khí và yếm khí, cho nên khi các động thực vật bị chết, lập tức bị chúng phân huỷ. Những phần nào dễ bị phân huỷ (như các chất albumin, các hydrat cacbon) thì bị vi khuẩn tấn công trước tạo thành các chất dễ tan trong nước hoặc khí bay đi, các chất này sẽ không tạo nên dầu khí. Ngược lại, các chất khó bị phân huỷ (như các protein, chất béo, rượu cao, sáp, dầu, nhựa) sẽ dần lắng đọng tạo nên lớp trầm tích dưới đáy biển; đây chính là các vật liệu hữu cơ đầu tiên của dầu khí. Các chất này qua hàng triệu năm biến đổi sẽ tạo thành các hydrocacbon ban đầu:

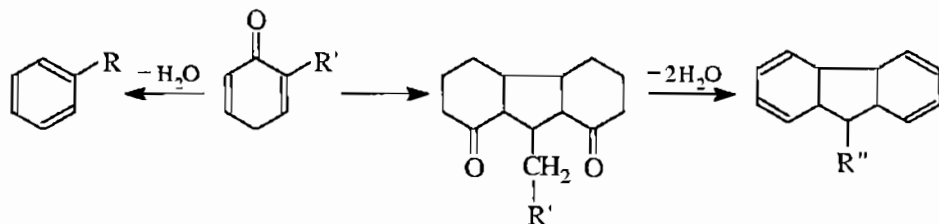


Theo tác giả Petrov, các axit béo của thực vật thường là các axit béo không no, sẽ biến đổi tạo ra γ -lacton, sau đó tạo thành naphten hoặc aromat:





Các xeton này có thể ngưng tụ tạo thành các hydrocacbon có cấu trúc hỗn hợp, hoặc thành alkyl thơm:



Dựa theo quá trình biến đổi trên, phải có hydro để làm no các olefin, tạo thành parafin. Và người ta đã đưa ra hai giả thuyết về sự tạo thành H_2 :

– Do tia phóng xạ trong lòng đất mà sinh ra H_2 . Giả thuyết này ít có tính thuyết phục.

– Do các vi khuẩn yếm khí dưới đáy biển, chúng có khả năng làm lên men các chất hữu cơ để tạo thành H_2 . Tác giả Jobell đã tìm thấy 30 loại vi khuẩn có khả năng lên men các chất hữu cơ tạo H_2 . Các vi khuẩn này thường gặp trong nước hồ ao và cả trong lớp trầm tích; đó là nguồn cung cấp H_2 cho quá trình khử.

Ngoài các yếu tố vi khuẩn, nhiều nhà nghiên cứu còn cho rằng có hàng loạt các yếu tố khác nữa như: nhiệt độ, áp suất, thời gian, sự có mặt của các chất xúc tác (các kim loại như Ni, V, Mo, khoáng sét...) trong các lớp trầm tích sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng xảy ra.

Thuyết nguồn gốc hữu cơ của dầu mỏ cho phép giải thích được nhiều hiện tượng trong thực tế. Chẳng hạn như: dầu mỏ ở các nơi hầu như đều khác nhau, sự khác nhau đó có thể là do vật liệu hữu cơ ban đầu. Ví dụ, nếu vật liệu hữu cơ ban đầu giàu chất béo thì có thể tạo ra dầu loại parafinic...

Dầu được sinh ra rải rác trong các lớp trầm tích, được gọi là "đá mẹ". Do áp suất ở đây cao nên chúng bị đẩy ra ngoài và buộc phải di cư đến nơi ở mới qua các tầng "đá chứa" thường có cấu trúc rỗng xốp. Sự di chuyển tiếp tục xảy ra đến khi chúng gặp điều kiện địa hình thuận lợi để có thể ở lại đây và tích tụ thành mỏ dầu; đó là những cái "bẫy", dầu có thể vào được mà

không ra được, có nghĩa là nơi đó phải có tầng đá chắn hoặc nút muối.

Trong quá trình di chuyển, dầu mỏ phải đi qua các tầng đá xốp, có thể sẽ xảy ra sự hấp phụ (giống như sắc ký), các chất có cực (như nhựa, asphalten...) bị hấp phụ và ở lại các lớp đá, kết quả là dầu sẽ nhẹ hơn và sạch hơn. Nhưng nếu trong quá trình di chuyển dầu bị tiếp xúc với oxy không khí, chúng có thể bị oxy hoá dẫn đến tạo các hợp chất chứa các nguyên tố dị thể, làm xấu đi chất lượng dầu.

Khi dầu tích tụ và nằm trong các mỏ dầu, quá trình biến đổi hầu như ít xảy ra nếu mỏ dầu kín. Trong trường hợp có các khe hở, oxy, nước khí quyển có thể lọt vào, sẽ xảy ra sự biến chất theo chiều hướng xấu đi do phản ứng hoá học (oxy hoá, trùng hợp hoá...).

Các hydrocacbon ban đầu của dầu khí thường có phân tử lượng rất lớn ($C_{30} \div C_{40}$), thậm chí cao hơn. Các chất hữu cơ này nằm trong lớp trầm tích sẽ chịu nhiều biến đổi hoá học dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, xúc tác (là khoáng sét). Người ta thấy rằng, cứ lún chìm sâu xuống 30 mét thì nhiệt độ trong lớp trầm tích tăng từ 0,54 đến 1,2°C; còn áp suất tăng từ 3 đến 7,5 at. Như vậy, ở độ sâu càng lớn, nhiệt độ, áp suất càng tăng và trong các lớp trầm tích tạo dầu khí, nhiệt độ có thể lên tới 100 đến 200°C và áp suất từ 200 đến 1000 at. Ở điều kiện như vậy, các hydrocacbon có phân tử lượng lớn, mạch dài, cấu trúc phức tạp sẽ bị phân huỷ nhiệt, tạo thành các chất có phân tử lượng nhỏ hơn, cấu trúc đơn giản hơn, số lượng vòng thơm ít hơn...

Thời gian dài cũng là yếu tố thúc đẩy quá trình cracking xảy ra mạnh hơn. Chính vì vậy, tuổi dầu càng cao, độ lún chìm càng sâu, dầu được tạo thành càng chứa nhiều hydrocacbon với trọng lượng phân tử càng nhỏ. Sâu hơn nữa có khả năng chuyển hoàn toàn thành khí, trong đó khí metan là bền vững nhất nên hàm lượng của nó rất cao. Cũng chính vì vậy, khi tăng chiều sâu của các giếng khoan thăm dò dầu khí thì xác suất tìm thấy khí thường cao hơn.

Tóm lại, về bản chất, dầu và khí đều có cùng một nguồn gốc, và chính là nguồn gốc hữu cơ. Ở đâu có dầu thì thường tìm thấy khí. Cũng có khi các mỏ khí nằm riêng biệt, có lẽ là do sự “di cư”.

Chương II

THÀNH PHẦN HOÁ HỌC VÀ PHÂN LOẠI DẦU MỎ

Dầu mỏ là một hỗn hợp rất phức tạp, trong đó có hàng trăm các cấu tử khác nhau. Mỗi loại dầu mỏ được đặc trưng bởi thành phần riêng, song về bản chất, chúng đều có các hydrocacbon là thành phần chính, chiếm 60 đến 90% trọng lượng trong dầu; còn lại là các chất chứa oxy, lưu huỳnh, nitơ, các phức cơ kim, các chất nhựa, asphalten. Trong khí, còn có chứa các khí trơ như: N_2 , He, Ar, Xe... Một điều cần lưu ý là, tuy dầu mỏ trên thế giới rất khác nhau về thành phần hoá học, song lại rất gần nhau về thành phần nguyên tố (hàm lượng C dao động trong khoảng 83 đến 87%, còn H từ 11 đến 14%). Nhìn chung, dầu mỏ càng chứa nhiều hydrocacbon, càng ít các thành phần dị nguyên tố, chất lượng càng tốt và là loại dầu mỏ đó có giá trị kinh tế cao.

II.1. THÀNH PHẦN HYDROCACBON TRONG DẦU MỎ

Hydrocacbon là thành phần chính của dầu, hầu như tất cả các loại hydrocacbon (loại trừ olefin) đều có mặt trong dầu mỏ. Chúng được chia thành các nhóm parafin, naphten, aromat, hỗn hợp naphten-aromat. Bằng các phương pháp hoá lý, người ta đã xác định được hơn 400 loại hydrocacbon khác nhau.

II.1.1. Hydrocacbon parafinic

Hydrocacbon parafinic (còn gọi là alcan) là loại hydrocacbon phổ biến nhất. Trong dầu mỏ, chúng tồn tại ở ba dạng: khí, lỏng, rắn. Các hydrocacbon khí ($C_1 \div C_4$), khi nằm trong mỏ dầu, do áp suất cao nên chúng được hoà tan trong dầu mỏ. Sau khi khai thác, do áp suất giảm, chúng thoát ra khỏi dầu. Các khí này gồm metan, etan, propan và butan gọi là khí đồng hành. Trong khí đồng hành, butan chiếm tỷ lệ cao (khác với khí thiên nhiên, CH_4 chiếm tới 80%), ngoài ra còn có một lượng rất nhỏ pentan bay hơi ra cùng.

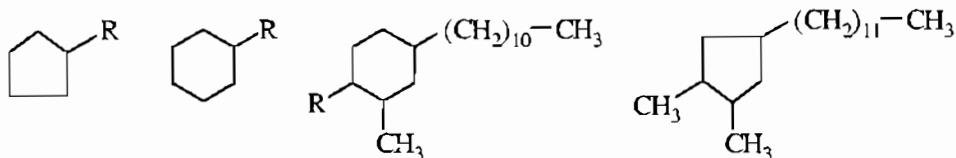
Trong dầu mỏ có hai loại parafin: *n*-parafin và *iso*-parafin, trong đó *n*-parafin chiếm đa số (25 ÷ 30% thể tích), chúng có số nguyên tử cacbon từ C_1 đến C_{45} . Một điểm cần chú ý là các *n*-parafin có số cacbon bằng hoặc lớn hơn C_{18} , ở nhiệt độ thường chúng đã là chất rắn. Các parafin này có thể hoà

tan trong dầu hoặc tạo thành các tinh thể lơ lửng trong dầu. Khi hàm lượng các parafin rắn quá cao, dầu có thể bị đông đặc, gây khó khăn cho vận chuyển. Do vậy, các chất parafin rắn có liên quan đến độ linh động của dầu mỏ. Hàm lượng của chúng càng cao, nhiệt độ đông đặc của dầu càng lớn. Ví dụ, dầu Minas (Indonesia) có 13% parafin rắn nên ở $+33^{\circ}\text{C}$ dầu đã bị đông đặc; còn dầu Libi, có 10% parafin rắn, nhiệt độ đông đặc là 18°C . Dầu mỏ Việt Nam có nhiệt độ đông đặc khá cao: dầu Bạch Hổ đông đặc ở 33°C , dầu Đại Hùng đông đặc ở 27°C . Như vậy, dầu Minas và dầu Bạch Hổ là loại dầu điển hình có nhiều parafin rắn, ngay ở nhiệt độ thường chúng cũng không chảy lỏng. Khi bơm, vận chuyển được các loại dầu này phải áp dụng các biện pháp như: gia nhiệt đường ống, cho thêm phụ gia, tách bớt parafin rắn ngay tại nơi khai thác để hạ điểm đông đặc. Các biện pháp này gây tốn kém, làm tăng giá thành khai thác dầu thô. Tuy nhiên, các parafin rắn tách được từ dầu thô lại là nguyên liệu quý để tổng hợp hoá học, như để điều chế chất tẩy rửa tổng hợp, tơ sợi nhân tạo, phân bón, chất dẻo...

Các *iso*-parafin thường chỉ nằm ở phần nhẹ và phần có nhiệt độ sôi trung bình của dầu. Chúng thường có cấu trúc đơn giản, mạch chính dài, nhánh phụ ít và ngắn, nhánh phụ thường là nhóm metyl. Các *iso*-parafin có số cacbon từ C_5 đến C_{10} là các cấu tử rất quý trong phần nhẹ của dầu mỏ, chúng làm tăng khả năng chống kích nổ (tăng trị số octan) của xăng. So với *n*-parafin, *iso*-parafin có độ linh động cao hơn.

II.1.2. Hydrocacbon naphtenic (vòng no)

Naphtenic (xyclo parafin) là một trong số hydrocacbon phổ biến và quan trọng trong dầu mỏ. Hàm lượng của chúng có thể thay đổi từ 30 đến 60% trọng lượng. Chúng thường ở dạng vòng 5, 6 cạnh, cũng có thể ở dạng ngưng tụ 2 hoặc 3 vòng. Cũng có trường hợp phân tích được hợp chất có đến 5 vòng ngưng tụ, nhưng rất ít. Các hydrocacbon naphtenic có mặt trong phân đoạn nhẹ (thường là một vòng, và ít nhánh phụ); hoặc ở phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao (khi đó là những cấu tử có nhiều vòng và nhánh phụ dài). Một số ví dụ về các hydrocacbon naphtenic có trong dầu mỏ như sau:



Hydrocacbon naphtenic là thành phần rất quan trọng trong nhiên liệu động cơ và dầu nhờn. Các naphtenic một vòng làm cho xăng có chất lượng cao; những hydrocacbon naphtenic một vòng có mạch nhánh dài là thành phần rất tốt của dầu nhờn vì chúng có độ nhớt cao và ít thay đổi theo nhiệt độ. Đặc biệt, chúng là các cấu tử rất quý cho nhiên liệu phản lực, do chúng cho nhiệt cháy cao, đồng thời giữ được tính linh động ở nhiệt độ thấp, điều này rất phù hợp khi động cơ phải làm việc ở nhiệt độ âm.

Ngoài ra, hydrocacbon naphtenic trong dầu mỏ còn là nguyên liệu quý để từ đó điều chế các hydrocacbon thơm: benzen, toluen, xylen (BTX), là các chất khởi đầu trong sản xuất tơ sợi tổng hợp và chất dẻo.

Như vậy, dầu mỏ càng chứa nhiều hydrocacbon naphtenic thì càng có giá trị kinh tế cao, vì từ đó có thể sản xuất được các sản phẩm nhiên liệu và phi nhiên liệu có chất lượng tốt. Chúng lại có nhiệt độ đông đặc thấp nên giữ được tính linh động, không gây khó khăn tổn kém cho quá trình bơm, vận chuyển, phun nhiên liệu. Trên thế giới, dầu chứa nhiều hydrocacbon naphtenic là dầu mỏ **Bacu** (CHLB Nga).

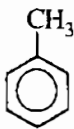
II.1.3. Hydrocacbon aromatic (hydrocacbon thơm)

Hydrocacbon thơm thường gặp là loại một vòng và đồng đẳng của chúng (benzen, toluen, xylen...). Các chất này thường nằm trong phần nhẹ và là cấu tử làm tăng khả năng chống kích nổ của xăng. Các chất ngưng tụ 2, 3 hoặc 4 vòng thơm có mặt trong phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao của dầu mỏ; hàm lượng các chất loại này thường ít hơn.

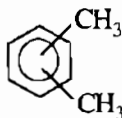
Dưới đây là một số aromat thường gặp trong dầu:



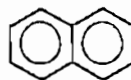
benzen



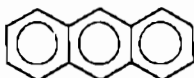
toluen



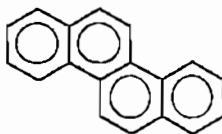
xylen



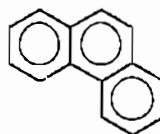
naphtalen



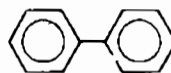
antraxen



phenantren



pyren



diphenyl

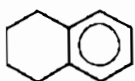
Khác với nhiên liệu xăng, ở nhiên liệu phản lực và diesel, nếu hàm lượng aromat nhiều thì chúng làm giảm chất lượng của các loại nhiên liệu đó do khó tự bốc cháy và tạo cốc, tạo tàn trong động cơ. Cũng như hydrocacbon naphthenic, các cấu tử aromat một vòng có nhánh phụ dài là nguyên liệu quý để sản xuất dầu nhờn có độ nhớt và chỉ số độ nhớt cao (độ nhớt ít bị biến đổi theo nhiệt độ).

Các dầu mỏ điển hình chứa nhiều hydrocacbon aromatic trên thế giới là dầu thô ở đảo Bornéo, Sumatra và Java của Indonesia, hoặc dầu thô Đại Hùng của Việt Nam, những dầu thô này có chứa 30 đến 40% aromat trong phần nhẹ.

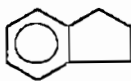
II.1.4. Hydrocacbon loại hỗn hợp naphten - thơm

Loại này rất phổ biến trong dầu, chúng thường nằm ở phần có nhiệt độ sôi cao. Cấu trúc của chúng rất gần với cấu trúc trong các vật liệu hữu cơ ban đầu tạo thành dầu, nên dầu càng có độ biến chất thấp sẽ càng có nhiều các hydrocacbon loại này.

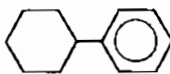
Một số hydrocacbon hỗn hợp naphten - thơm thường gặp trong dầu mỏ có cấu trúc như sau:



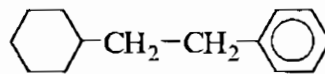
tetralin



indan



cyclohexylbenzen




1-cyclohexyl-2-phenyl etan

II.2. CÁC THÀNH PHẦN PHI HYDROCACBON

II.2.1. Các chất chứa lưu huỳnh

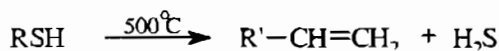
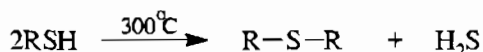
Trong thành phần phi hydrocacbon, các chất hữu cơ chứa lưu huỳnh là loại hợp chất phổ biến nhất, chúng làm xấu đi chất lượng của dầu thô. Người ta đã xác định được trên 250 loại hợp chất của lưu huỳnh. Các loại dầu chứa ít hơn 0,5% lưu huỳnh là loại dầu tốt, còn dầu chứa từ 1 đến 2% lưu huỳnh trở lên là dầu xấu. Các chất chứa lưu huỳnh thường ở các dạng như:

- | | |
|-------------|------------|
| – Mercaptan | $R-S-H$ |
| – Sunfua | $R-S-R'$ |
| – Disunfua | $R-S-S-R'$ |

- Thiophen (lưu huỳnh trong mạch vòng) 
- Lưu huỳnh tự do S, H₂S

II.2.1.1. Lưu huỳnh dạng mercaptan

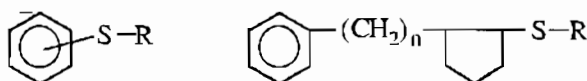
Mercaptan là các hợp chất có nhóm SH liên kết trực tiếp với gốc hydrocacbon, chúng không bền và dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ cao:



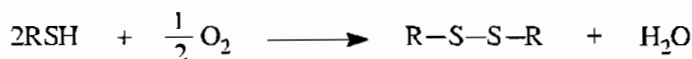
Các chất mercaptan thường có mặt ở phần có nhiệt độ sôi thấp (ở phần đoạn xăng, với nhiệt độ sôi dưới 200°C), gốc hydrocacbon thường từ C₁ ÷ C₈.

II.2.1.2. Lưu huỳnh dạng sunfua và disunfua

Các chất này thường có ở phần đoạn có nhiệt độ sôi trung bình và cao. Gốc hydrocacbon có thể là mạch thẳng, vòng no hoặc vòng thơm. Ví dụ:

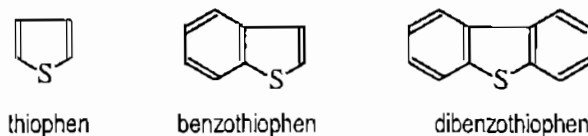


Đặc biệt ở phần có nhiệt độ sôi cao thường thấy nhiều lưu huỳnh dạng disunfua; có thể là do các chất mercaptan bị phân huỷ hoặc dễ dàng oxy hoá để tạo ra disunfua theo phản ứng sau:



II.2.1.3. Lưu huỳnh dạng thiophen

Các hợp chất chứa lưu huỳnh dạng thiophen có cấu trúc mạch vòng, như:



Thiophen là loại chất chứa lưu huỳnh phổ biến nhất (chiếm từ 45 đến 92% trong tất cả các dạng hợp chất chứa lưu huỳnh của dầu mỏ). Chúng thường có ở phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao của dầu.

II.2.1.4. Lưu huỳnh dạng tự do

Đó là lưu huỳnh dạng nguyên tố và dạng H₂S. Dựa vào hàm lượng lưu

huỳnh dạng H_2S có trong dầu mà người ta phân ra hai loại dầu: Dầu chua: lượng $H_2S > 3,7$ ml H_2S /lít dầu; dầu ngọt: lượng $H_2S < 3,7$ ml H_2S /lít dầu.

Khi đun nóng, H_2S sẽ bay ra, gây nên ăn mòn hệ đường ống, thiết bị.

Trên thế giới, dầu Mécô là loại dầu có hàm lượng H_2S cao.

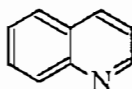
II.2.2. Các chất chứa nitơ

Các chất chứa nitơ thường có rất ít trong dầu mỏ (0,01 đến 1% trọng lượng), chúng nằm ở phần có nhiệt độ sôi cao; thường có 1, 2 hoặc 3 nguyên tử N. Những hợp chất có một nguyên tử nitơ thường có tính bazơ và là loại chính; còn các chất chứa từ hai nguyên tử nitơ trở lên thường rất ít. Cũng có loại chứa tới bốn nguyên tử nitơ. Những chất này thường có xu hướng tạo phức với kim loại như V, Ni (ở dạng porfirin).

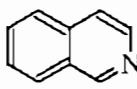
Một số ví dụ về các hợp chất chứa một nitơ như sau:



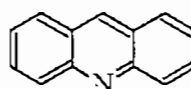
pyridin



quinolin



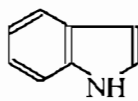
izo-quinolin



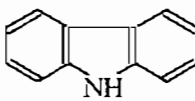
acridin



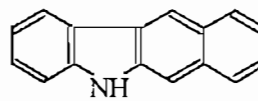
pyrol



indol



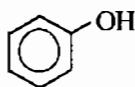
cacbazol



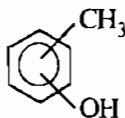
benzocacbazol

II.2.3. Các chất chứa oxy

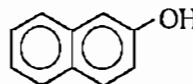
Các chất chứa oxy trong dầu mỏ thường tồn tại dưới dạng axit, xeton, phenol, ete, este... trong đó các axit và phenol là quan trọng hơn cả, chúng thường nằm ở phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao. Các axit thường có một chức và nhiều nhất ở phần nhiệt độ sôi trung bình, còn ở nhiệt độ cao hơn, hàm lượng axit giảm. Các phenol thường gặp là:



phenol



crezol



β -naphtol

II.2.4. Các kim loại nặng

Hàm lượng các kim loại có trong dầu thường không nhiều (phần vạn đến

phần triệu). Chúng có trong cấu trúc của các phức cơ kim (dạng porphirin), chủ yếu là phức của hai nguyên tố V và Ni. Ngoài ra còn một lượng rất nhỏ các nguyên tố khác như Fe, Cu, Zn, Ca, Mg, Ti,...

Hàm lượng kim loại nặng nhiều sẽ gây trở ngại cho các quá trình chế biến xúc tác, do chúng gây ngộ độc xúc tác. Vì vậy, đối với quá trình cracking và reforming, yêu cầu hàm lượng các kim loại này không được quá 5 đến 10 ppm. Ngoài ra, phần cặn của dầu mỏ nếu chứa nhiều kim loại nặng, khi sử dụng làm nhiên liệu đốt lò sẽ có thể xảy ra sự cố thủng lò do tạo hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp.

II.2.5. Các chất nhựa và asphanten

Nhựa và asphanten là những chất chứa đồng thời các nguyên tố C, H, O, S, N; có phân tử lượng rất lớn (500 đến 600 đ.v C trở lên). Nhìn bề ngoài chúng đều có màu xám, nặng hơn nước (tỷ trọng lớn hơn 1), và không tan trong nước. Chúng đều có cấu trúc hệ vòng thơm ngưng tụ cao, thường tập trung nhiều ở phần nặng, nhất là trong cặn dầu mỏ. Tuy nhiên cũng có thể phân biệt được nhựa và asphanten theo các đặc điểm sau đây:

Nhựa	Asphanten
- Trọng lượng phân tử: $600 \div 1000$ đ.v C.	- Trọng lượng phân tử $1000 \div 2500$ đ.v C
- Dễ tan trong dung môi hữu cơ. Khi tan tạo dung dịch thực.	- Khó tan trong dung môi hữu cơ. Khi tan tạo dung dịch keo.
- Độ thơm hoá (tỷ số giữa số nguyên tử cacbon nằm ở vòng thơm so với tổng số nguyên tử C trong toàn phân tử): $0,14 \div 0,25$.	- Độ thơm hoá: $0,2 \div 0,7$.

Các chất nhựa và asphanten thường có nhiều ở phần nặng, đặc biệt là phần cặn sau khi chưng cất, chúng đều làm xấu đi chất lượng của dầu mỏ. Sự có mặt của chúng trong nhiên liệu sẽ làm cho sản phẩm bị sẫm màu; khi cháy không hết sẽ tạo cặn, tạo tàn. Trong quá trình chế biến, chúng dễ gây ngộ độc xúc tác. Tuy nhiên, dầu mỏ nào chứa nhiều nhựa và asphanten sẽ là nguồn nguyên liệu tốt để sản xuất nhựa đường.

Nhựa và asphanten ở các loại dầu mỏ khác nhau vẫn có thành phần nguyên tố gần giống nhau. Nhựa dễ chuyển thành asphanten khi bị oxy hoá, do đó có thể coi rằng, asphanten là sản phẩm chuyển hoá tiếp theo của nhựa. Vì vậy mà phân tử lượng của asphanten bao giờ cũng cao hơn của nhựa.

II.2.6. Nước lẫn trong dầu mỏ (nước khoan)

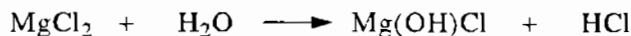
Trong dầu mỏ, bao giờ cũng có lẫn một lượng nước nhất định, chúng tồn tại ở dạng nhũ tương. Các nguyên nhân dẫn đến sự có mặt của nước trong dầu, đó là: Nước có từ khi hình thành nên dầu khí do sự lún chìm của các vật liệu hữu cơ dưới đáy biển và nước từ khí quyển (như nước mưa) ngấm vào các mỏ dầu.

Trong nước khoan chứa một lượng rất lớn các muối khoáng. Các cation và anion thường gặp là: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Br^- , I^- ... ngoài ra còn một số oxyt không phân ly ở dạng keo như Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 .

Có thể sử dụng nước khoan để sản xuất một số chất, ví dụ sản xuất Br_2 , I_2 .

Khi khai thác dầu, để lắng, nước sẽ tách ra khỏi dầu. Trong trường hợp nước tạo thành hệ nhũ tương bền vững, lúc đó muốn tách được hết nước phải dùng phụ gia phá nhũ.

Cần chú ý rằng, một số muối khoáng trong nước bị thủy phân tạo ra axit, gây ăn mòn thiết bị, bơm, đường ống, theo phản ứng:



Vì vậy phải nghiên cứu kỹ về nước khoan và có biện pháp ngăn ngừa để phòng sự ăn mòn đó.

II.3. PHÂN LOẠI DẦU MỎ

Dầu thô muốn đưa vào các quá trình chế biến hoặc buôn bán trên thị trường, cần phải xác định xem chúng thuộc loại nào: dầu nặng hay nhẹ, dầu chứa nhiều hydrocacbon parafinic, naphtenic hay aromatic, dầu có chứa nhiều lưu huỳnh hay không? Từ đó mới xác định được giá trị trên thị trường và hiệu quả thu được các sản phẩm khi chế biến.

Có nhiều phương pháp để phân loại dầu mỏ, song thường dựa vào chủ yếu hai phương pháp, đó là: dựa vào bản chất hoá học và bản chất vật lý.

II.3.1. Phân loại dầu mỏ dựa vào bản chất hoá học

Phân loại theo bản chất hoá học có nghĩa là dựa vào thành phần của các loại hydrocacbon có trong dầu. Nếu trong dầu, họ hydrocacbon nào chiếm phần chủ yếu thì dầu mỏ sẽ mang tên loại đó. Ví dụ, dầu parafinic thì hàm

lượng hydrocacbon parafinic trong đó phải chiếm 75% trở lên. Trong thực tế, không tồn tại các loại dầu thô thuần chủng như vậy, mà chỉ có các loại dầu trung gian; chẳng hạn như: dầu naphteno - parafinic, có nghĩa là hàm lượng parafin trội hơn (50% parafin, 25% naphten, còn lại là các loại khác).

Có nhiều phương pháp khác nhau để phân loại theo bản chất hoá học.

II.3.1.1. Phương pháp của Viện dầu mỏ Nga

Phương pháp này phân tích hàm lượng của từng loại hydrocacbon parafinic, naphtenic, aromatic trong phân đoạn có nhiệt độ sôi từ 250 đến 300°C, kết hợp với xác định hàm lượng parafin rắn và asphanten có trong dầu thô (bảng II.1) rồi tùy theo số liệu có được để xác định loại dầu.

Bảng II.1. Phân loại dầu thô theo Viện dầu mỏ Nga

Họ dầu mỏ	Hàm lượng hydrocacbon (%) trong phân đoạn 250 ÷ 300°C			Hàm lượng (%) trong dầu thô	
	parafinic	naphtenic	aromatic	parafin rắn	asphanten
Họ parafinic	46 ÷ 61	23 ÷ 32	15 ÷ 25	1,15 ÷ 10	0 ÷ 6
Họ naphteno-parafinic	42 ÷ 45	38 ÷ 39	16 ÷ 20	1 ÷ 6	0 ÷ 6
Họ naphtenic	15 ÷ 20	61 ÷ 76	6 ÷ 13	vết	0 ÷ 6
Họ parafino-aromato-naphtenic	27 ÷ 35	36 ÷ 47	26 ÷ 33	0,5 ÷ 1	0 ÷ 10
Họ aromato-naphtenic	0 ÷ 8	57 ÷ 58	20 ÷ 25	0 ÷ 0,5	0 ÷ 20

II.3.1.2. Phương pháp của Viện dầu mỏ Pháp

Phương pháp này đo tỷ trọng (d_4^{15}) của phân đoạn 250 ÷ 300°C của dầu thô, trước và sau khi xử lý với axit sunfuric. Sau đó dựa vào khoảng tỷ trọng để phân loại dầu tương ứng (bảng II.2).

Bảng II.2. Cách phân loại dầu thô của Viện dầu mỏ Pháp

Họ dầu mỏ	Tỷ trọng phân đoạn 250 ÷ 300°C, d_4^{15}	
	trước xử lý với H ₂ SO ₄	sau xử lý với H ₂ SO ₄
Họ parafinic	0,825 ÷ 0,835	0,800 ÷ 0,808
Họ parafino - naphtenic	0,839 ÷ 0,851	0,818 ÷ 0,828
Họ naphtenic	0,859 ÷ 0,869	0,847 ÷ 0,863
Họ parafino-naphteno-aromatic	0,817 ÷ 0,869	0,813 ÷ 0,841
Họ naphteno - aromatic	0,878 ÷ 0,869	0,844 ÷ 0,866

II.3.1.3. Phương pháp của Viện dầu mỏ Mỹ

Chưng cất dầu thô sơ bộ, tách ra làm hai phân đoạn: Phân đoạn $250 \div 275^{\circ}\text{C}$ (1) và phân đoạn $275 \div 415^{\circ}\text{C}$ (2), sau đó đo tỷ trọng ở $15,6^{\circ}\text{C}$ (60°F) của mỗi phân đoạn. So sánh chúng với các giá trị tỷ trọng ở bảng II.3 để xếp loại dầu thô.

Bảng II.3. Phân loại dầu thô của Viện dầu mỏ Mỹ

Họ dầu mỏ	Tỷ trọng, $d_{15,6}^{15,6}$	
	Phân đoạn 1	Phân đoạn 2
Họ parafinic	$< 0,8251$	$0,8762$
Họ parafino - trung gian	$< 0,8251$	$0,8767 \div 0,9334$
Họ trung gian - parafinic	$0,8256 \div 0,8597$	$< 0,8762$
Họ trung gian	$0,8256 \div 0,8597$	$0,8767 \div 0,9334$
Họ trung gian - naphtenic	$0,8256 \div 0,8597$	$> 0,9340$
Họ parafino - trung gian	$> 0,8502$	$0,8767 \div 0,9334$
Họ naphtenic	$> 0,8602$	$> 0,9340$

II.3.1.3. Phân loại theo Nelson, Watson và Murphy

Theo các tác giả này, dầu mỏ được đặc trưng bởi hệ số K , là một hằng số vật lý quan trọng, đặc trưng cho bản chất hoá học của dầu mỏ, được tính theo công thức:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{d}$$

T – nhiệt độ sôi trung bình của dầu thô, tính bằng độ Reomuya ($^{\circ}\text{R}$),
 $1^{\circ}\text{R} = 1,25^{\circ}\text{C}$.

d – tỷ trọng dầu thô, xác định ở $15,6^{\circ}\text{C}$ (60°F) so với nước ở cùng nhiệt độ.

Giới hạn hệ số K đặc trưng để phân chia dầu mỏ như sau:

Dầu mỏ họ parafinic: $K = 13 \div 12,15$

Dầu mỏ họ trung gian: $K = 12,10 \div 11,5$

Dầu mỏ naphtenic: $K = 11,45 \div 10,5$

Dầu mỏ họ aromatic: $K = 10$.

II.3.2. Phân loại dầu mỏ theo bản chất vật lý

Cách phân loại này dựa theo tỷ trọng. Biết tỷ trọng, có thể chia dầu thô theo ba cấp.

1. Dầu nhẹ: $d_4^{15} < 0,830$
2. Dầu trung bình: $d = 0,830 \div 0,884$
3. Dầu nặng: $d > 0,884$

Hoặc có thể phân loại dầu theo 5 cấp sau:

1. Dầu rất nhẹ: $d_4^{15} < 0,830$
2. Dầu nhẹ vừa: $d = 0,830 \div 0,850$
3. Dầu hơi nặng: $d = 0,850 \div 0,865$
4. Dầu nặng: $d = 0,865 \div 0,905$
5. Dầu rất nặng: $d > 0,905$

Ngoài ra, trên thị trường dầu thế giới còn sử dụng độ °API thay cho tỷ trọng và °API được tính như sau:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6}^{15,6}} - 131,5$$

Dầu thô thường có độ °API từ 40 ($d = 0,825$) đến 10 ($d \approx 1$).

II.4. THÀNH PHẦN VÀ PHÂN LOẠI KHÍ

II.4.1. Phân loại

Khí hydrocacbon trong tự nhiên được phân loại theo nguồn gốc như dưới đây:

1. Khí thiên nhiên. Là các khí chứa trong các mỏ khí riêng biệt. Trong khí này thành phần chủ yếu là khí metan (CH_4) (từ 93 đến 99%), còn lại là các khí khác như etan (C_2H_6), propan (C_3H_8) và rất ít butan (C_4H_{10}).

2. Khí đồng hành. Là khí nằm lẫn trong dầu mỏ, được hình thành cùng với dầu, thành phần chủ yếu là các khí nặng như propan, butan, pentan... (còn gọi là khí dầu mỏ).

3. Khí ngưng tụ (condensat). Thực chất là dạng trung gian giữa dầu mỏ và khí (phần cuối của khí và phần đầu của dầu), bao gồm các hydrocacbon như propan, butan và một số hydrocacbon lỏng khác như pentan, hexan,

thậm chí hydrocacbon naphtenic và aromatic đơn giản. Ở điều kiện thường, khí ngưng tụ ở dạng lỏng. Khí ngưng tụ là nguyên liệu quý để sản xuất LPG và sử dụng trong tổng hợp hoá dầu.

II.4.2. Thành phần

Đặc trưng chủ yếu của khí thiên nhiên và khí dầu mỏ bao gồm hai phần: phần hydrocacbon và phi hydrocacbon.

1. Các hợp chất hydrocacbon

Chủ yếu là các khí metan và đồng đẳng của nó như: C_2H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$, $i-o-C_4H_{10}$, ngoài ra còn một lượng ít các hợp chất C_5 , C_6 . Hàm lượng các cấu tử trên thay đổi tùy theo nguồn gốc của khí. Ví dụ, trong khí thiên nhiên chứa chủ yếu CH_4 , các khí nặng $C_3 + C_4$ rất ít; còn trong khí đồng hành, hàm lượng các khí $C_3 + C_4$ cao hơn (bảng II.4).

Bảng II.4. Thành phần khí dầu mỏ và khí thiên nhiên

Thành phần	Khí đồng hành tiêu biểu		Khí thiên nhiên tiêu biểu	
	% thể tích	% khối lượng	% thể tích	% khối lượng
Metan	51,06	35,7	92,34	89,4
Etan	18,52	24,3	1,92	3,5
Propan	11,53	22,2	0,58	1,4
Butan	4,37	11,1	0,30	1,1
Pentan	2,14	6,7	1,05	4,6
Phi hydrocacbon	12,38	6,7	3,85	4,6

2. Các hợp chất phi hydrocacbon

Ngoài thành phần chính là hydrocacbon, trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ còn chứa các hợp chất khác như CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , He, Ar, Ne... Trong các loại khí kể trên, thường N_2 chiếm phần lớn. Đặc biệt, có những mỏ khí chứa heli với hàm lượng khá cao như các mỏ khí tự nhiên ở Mỹ: mỏ Kandas chứa 1,28% He, mỏ Texas chứa 0,9% He. Có những mỏ khí chứa nhiều H_2S : mỏ Lag của Pháp chứa H_2 với hàm lượng 5%.

Người ta có thể sử dụng các mỏ khí đó làm nguồn nguyên liệu để sản xuất các khí trơ, thu hồi H_2S để phục vụ cho công nghiệp.

Chương III

ỨNG DỤNG CỦA CÁC PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ

Dầu mỏ muốn sử dụng được thì phải tiến hành phân chia thành từng phân đoạn nhỏ. Quá trình phân chia dựa vào phương pháp chưng cất để thu được các khoảng nhiệt độ sôi khác nhau. Đầu tiên, khi khai thác dầu, do có sự giảm áp suất nên phân đoạn khí được tách ra, thường từ C_1 đến C_4 , ngoài ra một lượng rất ít C_5 , C_6 bay theo. Sau đó, tùy thuộc vào giới hạn nhiệt độ sôi mà ta thu được các phân đoạn sau:

- Phân đoạn naphtha: nhiệt độ sôi nhỏ hơn 180°C , bao gồm các thành phần từ $C_5 \div C_{10}$, C_{11} .
- Phân đoạn kerosen: nhiệt độ sôi từ 180 đến 250°C , chứa các hydrocacbon từ $C_{11} \div C_{15}$, C_{16} .
- Phân đoạn gasoil nhẹ: nhiệt độ sôi từ 250 đến 350°C chứa các thành phần $C_{16} \div C_{20}$, C_{21} .
- Phân đoạn gasoil nặng (còn gọi là phân đoạn dầu nhờn), nhiệt độ sôi từ 350 đến 500°C , bao gồm $C_{21} \div C_{25}$, thậm chí đến C_{40} .
- Phân đoạn cặn gudron với nhiệt độ sôi trên 500°C , gồm các thành phần có số nguyên tử cacbon từ C_{41} trở lên, giới hạn cuối cùng có thể đến C_{80} .

Các phân đoạn kể trên được ứng dụng trong nhiều mục đích khác nhau, nhưng chủ yếu được sử dụng làm nhiên liệu hoặc tạo các sản phẩm hoá học. Để có thể sử dụng với hiệu quả tối đa các sản phẩm dầu mỏ, cần phải nắm vững đặc điểm, tính chất của từng phân đoạn, cũng như các điều kiện máy móc kỹ thuật liên quan đến nhiên liệu.

III.1. PHÂN ĐOẠN KHÍ

Phân đoạn khí bao gồm các hydrocacbon $C_1 \div C_4$, một lượng rất ít $C_5 \div C_6$. Các khí này có thể khai thác từ mỏ khí hoặc được tách ra khi khoan dầu. Khí được ứng dụng trong các mục đích chính là làm nguyên liệu cho công

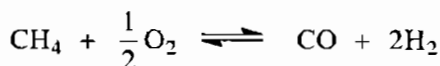
nghiệp tổng hợp hoá dầu và làm nhiên liệu đốt.

III.1.1. Khí làm nguyên liệu tổng hợp hoá dầu

III.1.1.1. Tổng hợp amoniac

Amoniacc (NH_3) là nguyên liệu ban đầu để tổng hợp phân đạm [NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ v.v...]. Quá trình tổng hợp sử dụng chủ yếu là khí thiên nhiên, qua các giai đoạn sau:

Đầu tiên chuyển hoá thành khí tổng hợp (quá trình reforming hơi nước):



Sau khi loại bỏ CO là tiếp đến giai đoạn tổng hợp amoniacc:

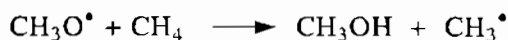
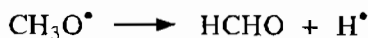
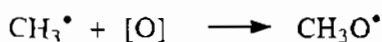


Xúc tác cho phản ứng này là các oxyt như Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 v.v... Hiện nay, trong công nghiệp sử dụng xúc tác Fe_3O_4 có thêm là Al_2O_3 . Phản ứng xảy ra ở điều kiện áp suất cao (25 đến 100 MPa), nhiệt độ 500°C .

III.1.1.2. Tổng hợp metanol

Metanol là một trong những nguyên liệu và dung môi quan trọng trong công nghiệp hoá học. Metanol còn được coi là nguồn nhiên liệu lý tưởng vì nó có khả năng cháy hoàn toàn không gây ô nhiễm môi trường, ngoài ra nó còn là một trong những phụ gia chứa oxy rất tốt để pha vào xăng nâng cao trị số octan.

Có thể tổng hợp metanol bằng cách oxy hoá không hoàn toàn metan. Phản ứng xảy ra theo cơ chế chuỗi:



Xúc tác sử dụng trong quá trình này có thể là: V_2O_5 , BiMoO_4 hoặc MoO_3 trên chất mang là cabosit hoặc aerosit; các kim loại Fe, Ni, Cu, Pd...

hoặc các oxyt của chúng; hoặc hỗn hợp oxyt và kim loại.

Ngày nay, trong công nghiệp, xúc tác được sử dụng là V_2O_5 , với nguyên liệu là hệ $CH_4 - O_2 - NO$; các điều kiện khác là nhiệt độ $883^\circ K$, áp suất từ 20 đến 100 at. Khi không có NO (nồng độ NO bằng 0%), độ chuyển hoá metan chỉ đạt 1% tại $966^\circ K$; nhưng nếu sử dụng một lượng rất nhỏ NO (0,5%), độ chuyển hoá của metan đã đạt 10% ở $808^\circ K$; còn độ chọn lọc của metanol đạt cực đại khoảng 24%, formaldehyt đạt 45%.

Như vậy, oxy hoá trực tiếp metan có thể thu được sản phẩm là metanol và formaldehyt. Việc sử dụng NO_x như là chất khơi mào hoặc chất oxy hoá cho phản ứng đã đem lại những hiệu quả rõ rệt. Thành phần sản phẩm thu được khi oxy hoá trực tiếp metan có thể tham khảo ở bảng III.1.

Bảng III.1. Thành phần sản phẩm khi oxy hoá metan

(Các điều kiện tối ưu: Xúc tác V_2O_5/SiO_2 ; NO 0,3 ÷ 0,5%; He 16,2%; $CH_4/O_2 = 2 ÷ 3$; metan 55,6%; oxy 33,7%; nhiệt độ $800^\circ K$)

Tác nhân phản ứng	Độ chuyển hoá CH_4 , %	Hàm lượng NO_x , %	Nhiệt độ, $^\circ K$	Độ chọn lọc sản phẩm, % *			
				Tổng	HCHO	CH_3OH	CH_3NO_2
CH_4-O_2	1,5	0,5	763	56,6	45,3	8,9	2,4
CH_4-O_2-NO	10,0	0,5	802	52,2	24,1	22,1	9,0
$CH_4-O_2-NO_2$	10,0	0,5	808	60,9	24,5	27,3	9,1
$CH_4-O_2-NO-NO_2$	10,0	0,5	806	56,6	23,8	23,8	9,0

* % còn lại là các khí CO, CO_2 .

III.1.1.3. Oligome hoá etylen thành nhiên liệu diesel

Etylen, propylen và các olefin nhẹ dễ dàng tham gia phản ứng oligome hoá dưới tác dụng của xúc tác mang tính axit. Đặc biệt là etylen có thể chuyển hoá thành các sản phẩm có khối lượng phân tử trong một khoảng rộng, phụ thuộc vào điều kiện phản ứng và các phương pháp xử lý xúc tác khác nhau.

Đối với xúc tác Ni mang trên zeolit X (NiX), sản phẩm oligome hoá thu được là C_{12} , còn đối với xúc tác Ni trên zeolit Y (NiY), sản phẩm nằm trong khoảng C_{12} đến C_{35} và có thể tách ra dễ dàng qua các mao quản của zeolit.

Tuy nhiên, hệ xúc tác NiX, NiY có nhược điểm là hoạt tính xúc tác giảm rất nhanh, nên việc ứng dụng trong thực tế gặp nhiều khó khăn. Hiện nay, người ta sử dụng xúc tác Ni mang trên chất mang rắn có khả năng ion hoá như silica-alumina và zeolit Y, gọi tắt là NiSA, ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 100 đến 120°C, áp suất 35 bar. Tính chất của xúc tác NiSA được chỉ dẫn ở bảng III.2.

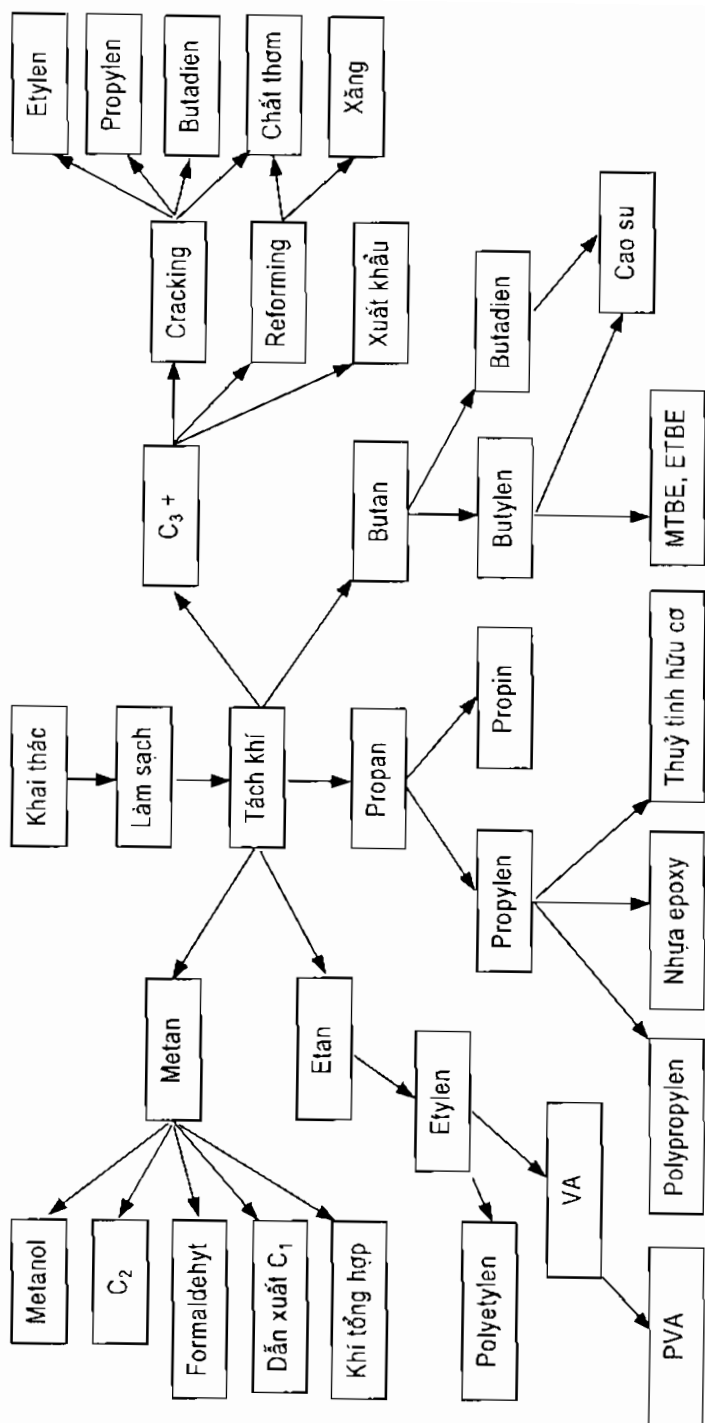
Bảng III.2. Thành phần và tính chất của xúc tác NiSA-II

Ni	1,56% kh.l.
Al	1,6 % kh.l.
Na	0,68% kh.l.
Bề mặt riêng	4,25 m ² /g
Đường kính mao quản	1,87 Å
Thể tích riêng	0,75 cm ³ /g

Với các điều kiện oligome hoá như trên, hiệu suất C₁₀ trở lên đạt khoảng 30%. Chất lượng của sản phẩm điêzen thu được có thể xem ở bảng III.3.

Bảng III.3. Đặc điểm của sản phẩm điêzen thu được từ quá trình oligome hoá etylen

Tính chất	Phân đoạn C ₁₀ trở lên	Tiêu chuẩn SABS 342
Thành phần cất		
– T _{sôi đầu} , °C	180	–
– T _{sôi} 20%	202	–
– T _{sôi} 50%	220	–
– T _{sôi} 90%	295	362 max
Trị số xetan	68	45 min
Điểm đục, °C	+1	–
Điểm đông, °C	–20	–4 max
Cặn cacbon, % kh.l.	0,11	0,2 max
Độ nhớt tại 40°C, mm ² .s ^{–1}	2,32	2,2 ÷ 5,3
Trọng lượng riêng ở 15°C, g/ml	0,8036	–
Chỉ số brom	84,2	–



Hình III.1. Sơ đồ chuyển hoá khí thành các sản phẩm hoá học

Số liệu ở bảng III.3 chỉ rõ những đặc tính tốt của diêzen tổng hợp bằng phương pháp oligome hoá, đặc biệt là trị số xetan rất cao cho thấy tính ưu việt của hệ xúc tác sử dụng.

Ngoài các sản phẩm như metanol, formaldehyt, khí tổng hợp, nhiên liệu diêzen... từ các khí khác nhau có thể tổng hợp được vô vàn các sản phẩm hoá học khác nhau có nhiều ứng dụng trong đời sống, trong công nghiệp. Bạn đọc có thể tham khảo các dạng sản phẩm trên sơ đồ ở hình III.1.

III.1.2. Khí làm nhiên liệu đốt

Chuyển hoá khí thành nhiên liệu đốt là hướng sử dụng quan trọng và có hiệu quả cao, do đó công nghệ hoá lỏng khí đã và đang được phát triển trên phạm vi toàn cầu.

III.1.2.1. Khí tự nhiên hoá lỏng (LNG)

Ý nghĩa quan trọng của việc hoá lỏng khí tự nhiên là do sự giảm 600 lần về thể tích làm cho công việc vận chuyển, bảo quản trở nên thuận lợi hơn rất nhiều. Trong quá trình hoá lỏng khí tự nhiên, các khí có nhiệt độ sôi thấp sẽ được làm lạnh xuống dưới điểm sương của nó. Nhiệt độ ngưng tụ tại áp suất đã cho đối với mỗi cấu tử của khí tự nhiên được xem ở bảng III.4.

Bảng III.4. Nhiệt độ ngưng tụ của một số khí

Khí	Nhiệt độ ngưng tụ (°C) tại các áp suất khác nhau (Psi)				
	1,0	3,4	6,85	17,1	34,2
Metan	-159	-144	-133	-92	-71
Etan	-91	-63	-44	15,5	-
Etylen	-104	-80	-62	-8,3	-
Propan	-46	-12	+12	-	-
Propylen	-49	-18	-56	-	-

Khí tự nhiên hoá lỏng được sử dụng làm nhiên liệu trong nhiều ngành kinh tế quốc dân như năng lượng, công nghiệp, giao thông vận tải, khí đốt dân dụng, và tỏ ra có ưu thế hơn hẳn so với các loại nhiên liệu khác. Chẳng hạn như trong ngành năng lượng, sử dụng khí tự nhiên để sản xuất điện sẽ làm giảm giá thành từ 30 đến 40%. Xây dựng nhà máy chạy bằng khí đốt, vốn đầu tư sẽ giảm 20% so với nhà máy chạy bằng than. Ở New Zealand, tất

cả các phương tiện giao thông trên đường phố đều dùng nhiên liệu LNG, LPG và đã tiết kiệm được 50% phí tổn nhiên liệu. Bên cạnh đó, khi dùng LNG, tuổi thọ của động cơ tăng lên gấp nhiều lần do nó có khả năng giảm mài mòn; ngoài ra giảm ô nhiễm môi trường do giảm đáng kể lượng SO_x , CO_x , NO_x trong khí thải.

III.1.2.2. Khí dầu mỏ hoá lỏng (LPG)

Thành phần chủ yếu của LPG bao gồm các hydrocacbon parafinic như propan, butan. Ngoài ra, tùy thuộc vào phương pháp chế biến mà trong thành phần của nó còn có thể có một lượng nhỏ olefin như propylen, butylen.

Khí hoá lỏng, thể tích của các hydrocacbon giảm, ví dụ 1 lít propan lỏng cho 270 lít hơi ở 1 at, 1 lít butan lỏng cho 238 lít hơi ở 1 at. Vì vậy cũng như LNG, LPG có thể vận chuyển, tàng trữ một cách dễ dàng và thuận tiện.

Nhiệt lượng toả ra khi đốt cháy LPG rất lớn (khoảng 10.900 đến 13.000 kcal/kg, tương đương với nhiệt lượng của 1,5 đến 2 kg than củi, 1,3 lít dầu hoá hay 1,5 lít xăng). Với nhiệt lượng đó có thể sử dụng cho các lò công nghiệp, làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong thay cho xăng (trong các loại ô tô), làm nhiên liệu dân dụng. Ngày nay trên thế giới có xu hướng sử dụng LPG thay cho nhiên liệu xăng để chạy ô tô, do nó có nhiều ưu điểm hơn hẳn so với các loại nhiên liệu khác là nhiên liệu cháy hoàn toàn, không có khói, không có tro, không lẫn các tạp chất gây ăn mòn các phương tiện bồn bể chứa, không ô gây nhiễm. Hàm lượng khí thải độc hại như NO_x , CO_x rất ít.

Ở Việt Nam, nhu cầu tiêu thụ LPG ngày càng tăng, có thể tham khảo ở bảng III.5.

Bảng III 5. Nhu cầu và dự kiến tiêu thụ LPG tại Việt Nam (tấn)

Năm	1994	1995	1996	1997	2000	2010
Lượng LPG	27.000	38.000	55.000	70.000	100.000	300.000

Để sản xuất LPG, người ta vừa nén vừa làm lạnh đến nhiệt độ hoá lỏng của chất khí. Ví dụ, propan hoá lỏng ở $-42,1^{\circ}\text{C}$; *iso*-butan ở 11°C ; *n*-butan ở $-0,5^{\circ}\text{C}$.

Các đặc trưng của LPG thương phẩm được tham khảo trong bảng III.6 và bảng III.7.

Bảng III.6. Nhiệt cháy của các hydrocacbon khác nhau

Hydrocacbon	kcal/kg ở 25°C
Etan	11.350
Etylen	11.270
Propan	11.080
Propylen	10.940
<i>n</i> -Butan	10.930
izo-Butan	10.900
Buten	10.800
izo-Pentan	10.730

Bảng III.1. Đặc tính lý, hoá của LPG thương phẩm

Thành phần	Loại LPG		
	100% propan (propagas)	100% butan (butagas)	Hỗn hợp 50% propan, 50% butan
Tỷ trọng (15°C)	0,507	0,580	0,541
Áp suất hơi, kg/cm ² (40°C)	13,5	3,2	9,2
Thành phần: C ₂ (etan)	1,7	0,0	0,0
C ₃ (propan)	96,2	0,4	51,5
C ₄ (butan)	1,5	99,4	47,5
C ₅ (pentan)	0,0	0,2	1,0
Nhiệt cháy, (kcal/kg)	11.070	10.920	10.980

III.2. PHÂN ĐOẠN XĂNG

III.2.1. Thành phần hoá học

Với khoảng nhiệt độ sôi dưới 180°C, phân đoạn xăng bao gồm các hydrocacbon từ C₅ ÷ C₁₀, C₁₁. Cả ba loại hydrocacbon parafinic, naphtenic, aromatic đều có mặt trong phân đoạn. Tuy nhiên thành phần số lượng các hydrocacbon rất khác nhau, phụ thuộc vào nguồn gốc dầu thô ban đầu. Chẳng hạn, từ họ dầu parafinic sẽ thu được xăng chứa parafin, còn từ dầu naphtenic sẽ thu được xăng có nhiều các cấu tử vòng no hơn. Các

hydrocacbon thơm thường có rất ít trong xăng.

Ngoài hydrocacbon, trong phân đoạn xăng còn có các hợp chất lưu huỳnh, nitơ và oxy. Các chất chứa lưu huỳnh thường ở dạng hợp chất không bền như mercaptan (RSH). Các chất chứa nitơ chủ yếu ở dạng pyridin; còn các chất chứa oxy rất ít, thường ở dạng phenol và đồng đẳng. Các chất nhựa và asphalten đều chưa có.

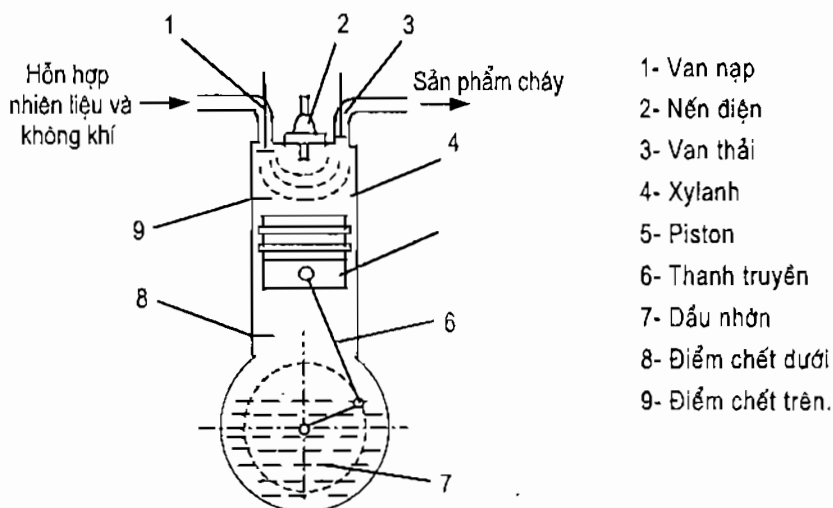
III.2.2. Xăng làm nhiên liệu

III.2.2.1. Động cơ xăng

Để sử dụng xăng làm nhiên liệu một cách có hiệu quả nhất, phải nắm vững nguyên lý làm việc của động cơ xăng.

Động cơ xăng là một kiểu động cơ đốt trong, nhằm thực hiện sự chuyển hoá năng lượng hoá học của nhiên liệu khi cháy thành năng lượng cơ học dưới dạng chuyển động quay. Động cơ xăng bao gồm động cơ 4 kỳ và động cơ 2 kỳ, trong đó động cơ 4 kỳ phổ biến hơn. Chu trình làm việc của động cơ 4 kỳ được thể hiện trên hình III.2.

Chu kỳ 1: Chu kỳ hút. Piston đi từ điểm chết trên xuống điểm chết dưới, van hút mở ra để hút hỗn hợp công tác vào xy lanh (hỗn hợp công tác là hỗn hợp xăng và không khí đã được điều chế trước ở bộ phận chế hoà khí). Lúc này van thải đóng.



Hình III.2. Chu trình làm việc của động cơ 4 kỳ

Chu kỳ 2: Chu kỳ nén. Piston đi từ điểm chết dưới đến điểm chết trên, nén hỗn hợp công tác. Khi bị nén, áp suất tăng dẫn đến nhiệt độ tăng, chuẩn bị cho quá trình cháy tiếp theo.

Chu kỳ 3: Chu kỳ cháy: Khi nén đến điểm lửa, sẽ đốt cháy hỗn hợp xăng và không khí. Khi cháy, nhiệt năng biến thành cơ năng đẩy piston xuống điểm chết dưới, đồng thời truyền chuyển động qua thanh truyền làm chạy máy.

Chu kỳ 4: Chu kỳ xả: Piston lại đi từ điểm chết dưới lên điểm chết trên, đẩy sản phẩm cháy qua van thải ra ngoài và động cơ lại bắt đầu một hành trình mới.

III.2.2.2. Bản chất của quá trình cháy trong động cơ xăng

Để động cơ làm việc bình thường thì trong xy lanh, các mặt lửa phải lan truyền đều đặn, hết lớp nọ mới đến lớp kia, với tốc độ khoảng 15 đến 40 m/s. Nếu mặt lửa lan truyền với tốc độ quá lớn (nghĩa là sự cháy xảy ra hầu như cùng một lúc trong xy lanh) thì xem như là cháy không bình thường và được gọi là cháy kích nổ. Bản chất của quá trình cháy kích nổ rất phức tạp, nguyên nhân chính là do trong thành phần nhiên liệu có chứa nhiều các thành phần dễ bị oxy hoá (như *n*-parafin). Các cấu tử này dễ tạo ra các peroxyt hoặc hydroperoxyt, là tác nhân gây nên phản ứng cháy chuỗi, làm cho khối nhiên liệu trong xy lanh bốc cháy, ngay cả khi mặt lửa chưa lan truyền tới. Khi nhiên liệu trong động cơ bị cháy kích nổ, mặt lửa lan truyền với vận tốc rất nhanh (có khi đến 300 m/s), nhiệt độ cao làm cho áp suất tăng đột ngột, kèm theo hiện tượng nổ, tạo nên sóng xung kích đập vào xy lanh, piston, gây nên tiếng gõ kim loại khác thường, làm máy bị hao tổn công suất, động cơ quá nóng và tuổi thọ của máy giảm nhanh.

III.2.2.3. Ảnh hưởng của thành phần nhiên liệu đến tính chất cháy trong động cơ. Trị số octan

Một trong những tính chất quan trọng nhất của nhiên liệu xăng là phải có khả năng chống lại sự cháy kích nổ. Đặc trưng đó gọi là *trị số octan*.

* *Trị số octan* là một đơn vị đo quy ước dùng để đặc trưng cho khả năng chống kích nổ của nhiên liệu, được đo bằng phần trăm thể tích của *iso*-octan (2,2,4-trimetylpentan C_8H_{18}) trong hỗn hợp chuẩn với *n*-heptan (*n*- C_7H_{16}), tương đương với khả năng chống kích nổ của nhiên liệu ở điều

kiện tiêu chuẩn. Sử dụng thang chia từ 0 đến 100, trong đó *n*-heptan có trị số octan bằng không và *iso*-octan được quy ước bằng 100, có khả năng chống kích nổ tốt.

- Có hai phương pháp để xác định trị số octan, phương pháp nghiên cứu (gọi là trị số octan theo RON) và phương pháp mô-tơ (gọi là trị số octan theo MON). Điểm khác nhau của hai phương pháp chủ yếu là do số vòng quay của mô-tơ thử nghiệm.

Theo RON: Số vòng quay của mô-tơ thử nghiệm là 600 v/ph.

Theo MON: Số vòng quay của mô-tơ thử nghiệm là 900 v/ph.

Thông thường, trị số octan theo RON thường cao hơn MON. Mức chênh lệch đó phản ánh: ở một mức độ nào đó tính chất của nhiên liệu thay đổi khi chế độ làm việc của động cơ thay đổi, cho nên mức chênh lệch đó còn gọi là độ nhảy của nhiên liệu đối với chế độ làm việc thay đổi của động cơ. Mức chênh lệch giữa RON và MON càng thấp càng tốt.

Mỗi loại xăng khác nhau có khả năng chống kích nổ cũng khác nhau. Người ta thấy rằng:

Các hydrocacbon phân tử nhỏ như parafin mạch nhánh, các aromat chỉ cháy được sau khi điểm hoả, có nghĩa là loại này có khả năng chống kích nổ tốt.

Các *n*-parafin dễ dàng cháy ngay cả khi mặt lửa chưa lan truyền tới, gây ra sự cháy kích nổ.

Có thể sắp xếp khả năng chống kích nổ của các hydrocacbon như sau:

Hydrocacbon thơm > olefin mạch nhánh > parafin mạch nhánh > naphten có nhánh >
olefin mạch thẳng > naphten > parafin mạch thẳng > parafin mạch thẳng lớn.

Như vậy, trong xăng chứa càng nhiều hydrocacbon thơm hoặc *iso*-parafin thì trị số octan càng cao. Trị số octan của một số hydrocacbon riêng rẽ có thể tham khảo ở bảng III.8.

Trị số octan trên đường

Khả năng chống kích nổ của một loại nhiên liệu nào đó, ngoài sự phụ thuộc chủ yếu vào thành phần hydrocacbon, còn phụ thuộc vào chế độ làm việc thực tế của động cơ, tức là xe đang chạy ở tốc độ nhanh chuyển sang tốc độ chậm, ở những nơi đường xấu phải phanh gấp, thời tiết thay đổi đột ngột v.v... thì hiện tượng cháy kích nổ có thể xảy ra. Do vậy, ngoài việc đánh giá khả năng chống kích nổ của hydrocacbon trong nhiên liệu bằng phương pháp

Bảng III.8. Trị số octan của một số hydrocacbon khác nhau

Hydrocacbon	Trị số octan		Độ chênh lệch
	Theo phương pháp nghiên cứu (RON)	Theo phương pháp mô phỏng (MON)	
Các parafin:			
propan	105,7	100	5,7
<i>n</i> -butan	93,6	90,1	3,5
<i>izo</i> -butan	>100	99	—
<i>n</i> -pentan	61,9	61,9	0
<i>izo</i> -pentan	92,3	90,3	2,0
Các olefin:			
propylen	101,4	84,9	16,5
buten-2	99,6	86,5	13,1
penten-1	90,9	77,1	13,8
hexen-1	76,4	63,4	13,0
Các naphtalen:			
xyclopentan	100	85	15
xyclohexan	83	78,6	4,4
metyl xyclohexan	74,8	71	3,8
etyl xyclohexan	46,5	40,8	5,7
Các hydrocacbon thơm:			
benzen	113	111,6	1,4
toluen	115	102,1	12,9
<i>o</i> -xylen	>100	100	—
<i>m</i> -xylen	>100	>100	—
<i>p</i> -xylen	>100	>100	—
1,3,5-trimetyl benzen	>100	114	—
<i>izo</i> -propyl benzen	108	99,3	8,7

MON hoặc RON, còn phải đánh giá khả năng chống kích nổ của nhiên liệu bằng phương pháp đo sự thay đổi trị số octan theo chế độ làm việc, tức là theo sự khác nhau về số vòng quay của động cơ, gọi là *trị số octan trên đường*.

Trị số octan trên đường (ký hiệu là O_d) được xác định theo công thức:

$$O_d = \text{RON} - \frac{S^2}{a}$$

trong đó: S là độ nhảy, tính bằng hiệu số giữa RON và MON.

a là hệ số (từ 4,6 ÷ 6,2) phụ thuộc vào tỷ số nén của động cơ.

Rõ ràng, loại nhiên liệu nào có độ nhảy càng thấp (chênh lệch giữa RON và MON ít), thì O_d càng gần với RON. Nếu hai loại hydrocacbon có cùng RON như nhau, nhưng loại nào có độ nhảy càng thấp sẽ có khả năng chống kích nổ càng cao khi làm việc trong các chế độ thay đổi khác nhau; vì vậy *izo-parafin* có nhiều ưu điểm hơn so với các olefin và hydrocacbon thơm.

Trị số octan theo phân đoạn cất R – 100°C

Xăng bao gồm nhiều thành phần có sự khác biệt lớn về khả năng chống kích nổ. Thường thì các phần có nhiệt độ sôi thấp (ngoại trừ *izo-pentan*, benzen) có trị số octan thấp so với xăng nói chung.

Trong một số chế độ làm việc của động cơ, có xảy ra sự chia tách xăng bị hoá hơi trong động cơ, dẫn đến xy lanh được nạp nhiều thành phần có nhiệt độ sôi thấp, bốc hơi nhanh nhưng lại thiếu hydrocacbon có nhiệt độ sôi cao (có khả năng chống kích nổ cao hơn). Hiện tượng này dẫn tới sự kích nổ khi gia tốc và tốc độ khởi điểm thấp, lý do là khi động cơ làm việc ở chế độ này, lượng xăng đưa vào xy lanh ít và dẫn đến có phần lớn cấu tử có nhiệt độ sôi thấp, vốn có trị số octan thấp trong xăng. Sự cháy kích nổ này không gây ra bất kỳ mối nguy hiểm nào, và người tiêu dùng có thể nhận ra ngay.

Phương pháp xác định R – 100°C: Chưng cất mẫu và xác định RON của phân cất có khoảng nhiệt độ sôi từ đầu đến 100°C. Đối với xăng thương phẩm, R – 100°C luôn nhỏ hơn RON. Sự cách biệt giữa RON và R – 100°C gọi là ΔRON ; giá trị này thường dao động trong khoảng 4 đến 12. Đối với xăng reforming xúc tác, trị số octan phân bố không đồng đều do các hydrocacbon thơm, là các cấu tử có trị số octan cao hầu như nằm ở phần có nhiệt độ sôi cao nên ΔRON thường cao. Còn xăng cracking xúc tác, do chứa nhiều *izo-parafin* nên chênh lệch ΔRON thấp, có nghĩa là trị số octan phân bố rất đồng đều trong các khoảng nhiệt độ sôi của xăng.

III.2.2.4. Các phương pháp nâng cao chất lượng của xăng

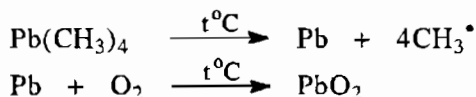
Phân đoạn xăng lấy trực tiếp từ dầu mỏ có rất ít *iso*-parafin và thơm, nhiều *n*-parafin, do đó trị số octan rất thấp (chỉ đạt 30 đến 60), trong khi đó yêu cầu về trị số octan cho xăng động cơ phải lớn hơn 70. Vì vậy phải dùng các biện pháp khác nhau để nâng cao chất lượng của xăng. Thông thường, để nâng cao chất lượng của xăng, người ta dùng các phương pháp sau đây:

1. Phương pháp dùng phụ gia

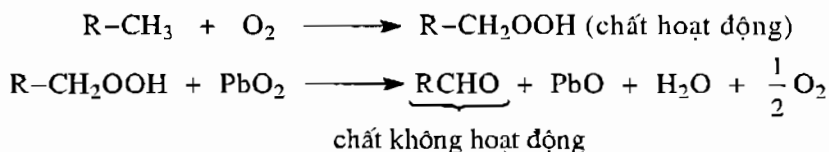
Bản chất của phương pháp này là dùng một số hoá chất pha vào xăng nhằm hạn chế quá trình oxy hoá của các hydrocacbon ở không gian trước mặt lửa khi cháy trong động cơ. Các loại phụ gia được chia làm hai nhóm:

- *Phụ gia chì*: Bao gồm các chất như tetrametyl chì (TML), tetraetyl chì (TEL), có tác dụng phá huỷ các hợp chất trung gian hoạt động (peroxyt, hydroperoxyt) và do đó làm giảm khả năng bị cháy kích nổ. Kết quả là trị số octan của xăng thực tế được tăng lên. Cơ chế dùng phụ gia chì như sau:

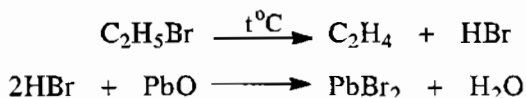
- Phân huỷ TML trong động cơ:



- Tạo chất không hoạt động:



Kết quả là biến các peroxyt hoạt động thành các aldehyt (RCHO) bền vững, làm giảm khả năng cháy kích nổ. Nhưng đồng thời PbO kết tủa sẽ bám trên thành xy lanh, ống dẫn, làm tắc đường nhiên liệu và tăng độ mài mòn. Do vậy người ta dùng các chất mang để đưa PbO ra ngoài. Các chất mang hay dùng là $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, cơ chế tác dụng như sau:



Các sản phẩm PbBr_2 , H_2O là chất lỏng, có nhiệt độ sôi thấp sẽ bốc hơi và được khí thải đưa ra ngoài. Hỗn hợp phụ gia chì và chất mang gọi là nước chì. Nước chì rất độc nên phải nhuộm màu để phân biệt.

• Phụ gia không chì

Như đã phân tích ở phần trên, chì là phụ gia khi cho vào xăng làm tăng trị số octan nhiều nhất (từ 6 đến 12 đơn vị octan). Tuy nhiên, do tính độc hại mà hiện nay nhiều quốc gia đã ban hành luật cấm sử dụng loại phụ gia này. Ở Việt Nam, từ tháng 7 năm 2001 đã bắt đầu chiến dịch không sử dụng xăng chì.

Có một số giải pháp hữu hiệu để đạt tới trị số octan cao hơn khi không sử dụng chì:

- Pha trộn xăng có trị số octan cao (như xăng alkyl hoá, izome hoá...) vào nhiên liệu có trị số octan thấp.

- Nâng cấp và đưa thêm các thiết bị lọc dầu để sản xuất hỗn hợp xăng có trị số octan cao.

- Sử dụng các chất phụ gia không chứa chì, như các hợp chất chứa oxy: etanol, MTBE, MTBA, TAME v.v...

Trong số các phụ gia chứa oxy nói trên, etanol và MTBE được sử dụng với số lượng nhiều nhất. Chẳng hạn như ở Mỹ, MTBE được pha trộn tới 15% thể tích, etanol tới 10% thể tích. Ở Braxin đã pha trộn tới 22% etanol vào xăng trong nhiều năm.

Bên cạnh việc tăng trị số octan, hỗn hợp của xăng với phụ gia chứa oxy đã giúp giảm thải hydrocacbon và CO từ xe cộ sử dụng nhiên liệu.

Có thể thấy rõ trị số octan của một số chất chứa oxy điển hình trong bảng III.9.

Bảng III.9. Trị số octan của các phụ gia chứa oxy

Phụ gia chứa oxy	RON	MON
Metanol	127 ÷ 136	99 ÷ 104
Etanol	120 ÷ 135	100 ÷ 106
Tert-butanol (TBA)	104 ÷ 110	90 ÷ 98
Metanol / TBA (50/50)	115 ÷ 123	96 ÷ 104
Metyl tert-butyl ete (MTBE)	115 ÷ 123	98 ÷ 105
Tert-amylmetyl ete (TAME)	111 ÷ 116	98 ÷ 103
Etyl tert-butyl ete (ETBE)	110 ÷ 119	95 ÷ 104

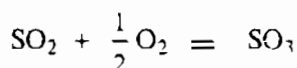
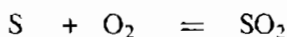
Từ bảng III.9 ta thấy, trị số RON của MTBE vào khoảng 115 ÷ 123, do đó hỗn hợp 15% MTBE trong xăng có trị số octan gốc là 87 sẽ tạo nên một hỗn hợp có trị số RON nằm trong khoảng 91 đến 92, làm tăng từ 4 đến 5 đơn vị octan,

tương đương với hàm lượng chì từ 0,1 đến 0,15 g/l. Tương tự, trị số octan của etanol là 120 + 135, do đó hỗn hợp 10% của etanol với xăng có trị số octan là 87 sẽ tạo ra hỗn hợp có trị số RON vào khoảng 90 ÷ 92.

2. Phương pháp hoá học

Giải pháp pha trộn với các chất chứa oxy để tăng trị số octan của xăng mới chỉ là giải pháp tạm thời. Giải pháp lâu dài hơn là phải tìm cách chế biến hoá học mới kinh tế nhất để tăng trị số octan. Thông thường phải áp dụng các công nghệ lọc dầu tiên tiến nhất để chuyển các hydrocarbon mạch thẳng thành mạch nhánh, hoặc thành hydrocarbon vòng no, vòng thơm có trị số octan cao. Các công nghệ lọc dầu bao gồm các quá trình như: cracking xúc tác, reforming xúc tác... sẽ được đề cập tới ở phần thứ II.

Trong thành phần của xăng còn chứa một lượng nhỏ các chất S, N, O, trong đó chủ yếu là S. Các chất này khi cháy tạo ra khí gây ăn mòn thiết bị và độc hại cho người sử dụng, chẳng hạn:



Vì vậy hàm lượng lưu huỳnh càng ít càng tốt.

Có thể tham khảo chỉ tiêu của một số loại xăng ở các bảng sau.

Bảng III.10. Đặc điểm của một số loại xăng

Các đặc tính	Xăng nhẹ chưng cất trực tiếp			Xăng reforming	Xăng cracking
	từ dầu thô naphtenic	từ dầu thô trung gian	từ dầu thô parafinic		
- RON ban đầu	77	69	65	93	93
thêm 0,5% nước chì	87	85	82	99	98
- Tỷ trọng (d_4^{15})	0,721	0,685	0,682	0,76	0,74
- Áp suất hơi bão hoà Reid (bar)	0,43	0,59	0,59	0,45	0,55
- Thành phần cất (ASTM):					
T° sôi đầu	52	42	40	45	37
T° sôi 10%	69	56	55	60	50
T° sôi 50%	83	68	71	115	100
T° sôi 90%	103	84	93	170	158
T° sôi cuối	109	107	97	205	195

Trên thị trường hiện nay các loại xăng cho ô tô thông dụng là Mogas 83, Mogas 90, 92, A-76, 92. Một số chỉ tiêu đặc trưng của xăng chì và xăng không chì xem ở các bảng III.11 đến bảng III.15.

Trên toàn cầu, đa phần các nước phân cấp xăng thành 4 loại chủ yếu như ở bảng III.13.

Bảng III.11. Chỉ tiêu chất lượng của xăng chì

Chỉ tiêu	Xăng chì				Phương pháp thử
	MON 76	RON 83	RON 90	RON 92	
1. Trị số octan, min					
- theo phương pháp RON	-	83	90	92	ASTM D 699
- theo phương pháp MON	76	-	-	-	ASTM D 700
2. Thành phần cắt phân đoạn					
- 10% V, max	70	70	70	70	TCVN 2698 - 1995
- 50% V, max	115	120	120	120	
- 90% V, max	180	190	190	190	
- Điểm sôi cuối, max	195	210	210	210	
- Cặn cuối, % V, max	1,5	2	2	2	
- Cặn và hao hụt % V, max	4,0	4,0	4,0	4,0	
3. Độ axit, mg KOH/100 ml max	3,0	3,0	3,0	3,0	
4. Ăn mòn tấm đồng ở 50°C, 3 h, max	1A	1A	1A	1A	
5. Hàm lượng nhựa thực tế, mg/100 ml, max	5,0	5,0	5,0	5,0	ASTM D381
6. Độ ổn định oxy hoá, phút, min	900	240	240	240	ASTM D525
7. Hàm lượng lưu huỳnh tổng, % kh.l., max	0,1	0,15	0,15	0,15	ASTM D1266
8. Hàm lượng chì g/l max	0,17	0,15	0,15	0,15	TCVN 5020-95
9. Áp suất hơi bão hoà (Reid) ở 37,8°C, kPa, max	83	83	83	83	TCVN 5731-93

Bảng III.12. Chỉ tiêu chất lượng xăng không chì

Chỉ tiêu	Xăng không chì		Phương pháp thử
	RON 92	RON 97	
1. Trị số octan, min theo phương pháp RON theo phương pháp MON	92 -	97 -	ASTM D2699
2. Thành phần cất phân đoạn, °C - 10% V, max - 50% V, max - 90% V, max - Điểm sôi cuối, max - Cận cuối, % V, max - Cận và hao hụt % V, max	70 120 190 210 2,0 4,0	70 120 190 210 2,0 4,0	TCVN 2698 - 1995
3. Độ axit, mg KOH/100ml, max	3,0	3,0	TCVN 2695 - 1995
4. Ăn mòn tấm đồng ở 50°C, 3h, max	1A	1A	TCVN 2694 - 1995
5. Hàm lượng nhựa thực tế mg/100 ml, max	5,0	5,0	ASTM D381
6. Độ ổn định oxy hoá, phút, min	360	360	ASTM D1266
7. Hàm lượng lưu huỳnh tổng, % kh.l., max	0,1	0,05	ASTM D1266
8. Hàm lượng chì, g/l, max	0,013	0,013	ASTM D3237
9. Áp suất hơi bão hoà/Reid ở 37,8°C, kPa, max	83	83	ASTM D4953
10. Hàm lượng benzen, %kh.l., max	5	5	ASTM D3606
11. Hàm lượng MTBE, % V, max	10	10	ASTM D4815

Bảng III.13. Tổng quan về sự phân loại xăng ô tô trên thế giới hiện nay

Phân loại	Chỉ tiêu đặc trưng cho sự phân loại	
	Trị số octan, min	Hàm lượng chì
1. Xăng chì thông dụng	MON: 72 RON : 80	từ 0,15 ÷ 0,8 g/l
2. Xăng chì có chất lượng cao	MON: 86 RON : 92	từ 0,15 ÷ 0,6 g/l
3. Xăng không chì có chất lượng cao	MON: 85 RON : 92	max: 0,015 g/l
4. Xăng không chì đặc biệt	MON: RON: 95	không

Bảng III.14. Một số loại xăng ô tô đang lưu hành trên thế giới hiện nay

Phân loại	Chỉ tiêu đặc trưng cho sự phân loại	
	Trị số octan, min	Hàm lượng chì, g/l, max
1. Xăng chì thông dụng gồm các loại:		
Xăng A-72	MON 72	–
Xăng A-76	MON76	0,24
Xăng MOGAS-83	RON 83	0,15
Xăng MOGAS-86	RON 86	0,20
2. Xăng chì/ không chì chất lượng cao gồm:		
Xăng MOGAS-90	RON 90	0,4/0,015
Xăng MOGAS-92	RON 92	0,4/0,015
Xăng AI-93	RON 93	0,4/0,015
Xăng MOGAS-97	RON 97	0,4/0,015
3. Xăng không chì đặc biệt	RON 97	0,013

Bảng III.15. Chỉ tiêu xăng của một số nước trên thế giới

Các quốc gia	Các chỉ tiêu căn bản	
	Trị số octan	Hàm lượng chì, g/l
Châu Âu		
Áo	MON: 82,5 ÷ 87; RON: 91 ÷ 98	0,00 ÷ 0,013
Đan mạch	MON: 83 ÷ 88 ; RON: 92 ÷ 98	0,00 ÷ 0,013
Pháp	MON: 85 ÷ 88; RON: 92 ÷ 97	0,00 ÷ 0,15
Ý	MON: 85 ÷ 88; RON: 95 ÷ 97	0,00 ÷ 0,15
Hungary	MON: 82 ÷ 85; RON: 91 ÷ 95	0,00 ÷ 0,015
Đức	MON: 82,5 ÷ 88; RON: 91 ÷ 98	0,013 ÷ 0,015
Séc	MON: 82 ÷ 89; RON: 91 ÷ 98	0,013 ÷ 0,015
Bungary	MON: 78 ÷ 86; RON: 86 ÷ 93	0,000 ÷ 0,15
Nga	MON: 76 ÷ 85; RON: 92 ÷ 95	0,013 ÷ 0,37
Châu Mỹ		
Mỹ (Bắc Mỹ - BM)	MON: 81 ÷ 90; RON: 89 ÷ 100	0,01 ÷ 0,03
Canada (BM)	MON: 82 ÷ 88; RON: 91 ÷ 98	0,01 ÷ 0,01
Costarica (TM)	MON: 80 ÷ 85; RON: 88 ÷ 94	0,013 ÷ 0,2
Sanvado (TM)	MON: 77 ÷ 85; RON: 87 ÷ 95	0,013 ÷ 0,07
Jamaica (Caribe)	MON: 85 ÷ 85; RON: 95 ÷ 95	0,005 ÷ 0,84
Achentina (NM)	MON: 75 ÷ 86; RON: 85 ÷ 96	0,000 ÷ 0,15
Chilê (NM)	MON: 81 ÷ 85; RON: 81 ÷ 95	0,00 ÷ 0,34
Colombia (NM)	MON: 76 ÷ 81; RON: 84 ÷ 93	0,013 ÷ 0,13
Pêru (NM)	MON: 82 ÷ 88; RON: 84 ÷ 97	0,000 ÷ 0,46
Châu Phi		
Algieri	MON: Không QĐ; RON: 89 ÷ 100	0,001 ÷ 0,03
Benin	MON: Không QĐ; RON: 83 ÷ 95	max 0,84
Brundi	MON: Không QĐ; RON: 87 ÷ 95	max 0,84
Gabon	MON: 79 → 88; RON: 85 ÷ 93	0,15 ÷ 0,37
CH Trung Phi	MON: Không QĐ; RON: 83 ÷ 95	max 0,84
Kenia	MON: Không QĐ; RON: 87 ÷ 95	0,25 ÷ 0,40

Bảng III.15. (tiếp theo)

Các quốc gia	Các chỉ tiêu căn bản	
	Trị số octan	Hàm lượng chì, g/l
Libya	MON: – ÷ 85; RON: 94 ÷ 98	0,4 ÷ 0,8
CH. Nam Phi	MON: 80 ÷ 87; RON: 87 ÷ 97	0,20 ÷ 0,40
Uganda	MON: – ÷ 83; RON: 83 ÷ 93	max 0,84
Châu Á		
Trung Quốc	MON: min 70; RON: 90 ÷ 97	0,00 ÷ 0,29
Ấn Độ	MON: Không QĐ; RON: 87 ÷ 93	0,01 ÷ 0,42
Indonesia	MON: Không QĐ; RON: 88 ÷ 95	0,00 ÷ 0,45
Nhật Bản	MON: 77 ÷ 88; RON: 90 ÷ 100	không chì
Malaysia	MON: 77 ÷ 88; RON: 85 ÷ 97	0,00 ÷ 0,15
Đài Loan	MON: 80 ÷ 86; RON: 92 ÷ 97	0,00 ÷ 0,08
Hàn Quốc	MON: 83 ÷ 87; RON: 91 ÷ 100	0,00 ÷ 0,13
Thái Lan	MON: 76 ÷ 84; RON: 87 ÷ 97	0,00 ÷ 0,15
Singapo	MON: Không QĐ; RON: 92 ÷ 97	0,00 ÷ 0,15

III.2.2.5. Xăng máy bay

Xăng máy bay thuộc loại xăng cao cấp, không thể lấy được từ một loại xăng thuần nhất mà thường là hỗn hợp của một số thành phần đặc biệt nhằm thu được xăng có phẩm chất tốt. Xăng máy bay phải có những chỉ tiêu cần thiết sau đây.

– Trị số octan bằng hoặc lớn hơn 100; ngoài ra phải đảm bảo trị số octan khi hỗn hợp cháy thiếu xăng, thừa không khí (hỗn hợp nghèo) và hỗn hợp cháy thừa xăng, thiếu không khí (hỗn hợp giàu). Động cơ máy bay khi làm việc có hai quá trình: quá trình cất cánh bao giờ cũng phải sử dụng công suất tối đa, lượng xăng trong hỗn hợp phải được tăng tối đa (gọi là hỗn hợp giàu). Trong quá trình bay, có lúc động cơ phải giảm công suất, lượng xăng giảm (hỗn hợp nghèo). Trị số octan trong trường hợp hỗn hợp giàu gọi là trị số phẩm độ. Người ta thể hiện trị số octan của xăng máy bay bằng phân số, trong đó: tử số là trị số octan, mẫu số là trị số phẩm độ. Ví dụ xăng loại B 100/130 thì 100 là trị số octan, 130 là trị số phẩm độ.

– Thành phần cất phân đoạn của xăng máy bay phải lấy hẹp (từ 40 đến 180°C) để tránh có nhiều cấu tử nhẹ tạo nút hơi trong hệ thống cấp liệu, và có nhiều cấu tử nặng, vì khi cháy sẽ cháy không hoàn toàn tạo cặn.

– Hàm lượng olefin phải thấp (< 3%) để tránh sự trùng hợp tạo nhựa, làm cho xăng bị biến màu và không bảo quản được lâu.

Xăng máy bay thường là xăng pha trộn, ví dụ, xăng loại B 100/130 thu được bằng cách trộn xăng cracking xúc tác với những thành phần cao octan như *iso*-octan. Xăng B 91/115 là xăng pha trộn giữa xăng cracking xúc tác, xăng chưng cất trực tiếp và các thành phần cao octan. Bảng III.16 cho biết chỉ tiêu chất lượng của xăng máy bay theo FOCT của Liên Xô (cũ).

III.2.3. Các ứng dụng khác của xăng

Ngoài công dụng chính là nhiên liệu, xăng còn được sử dụng làm dung môi hoặc nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu.

III.2.3.1. Xăng làm dung môi

Phân đoạn xăng được sử dụng làm dung môi trong công nghiệp sơn, cao su, keo dán; ngoài ra, sử dụng để trích ly chất béo (dầu mỡ động thực vật), trong công nghiệp hương liệu, dược liệu...

Trong các loại dung môi, phổ biến là xăng parafinic (như hexan, heptan, octan...) và aromatic (như benzen, toluen, xylen...). Thông thường xăng dung môi lấy trực tiếp từ dầu mỏ là xăng parafinic, có hàm lượng hydrocacbon thơm thấp (< 5%). Những dung môi có hàm lượng thơm cao (40 đến 99%), phải lấy từ phân đoạn nặng của quá trình reforming. Các lĩnh vực ứng dụng khác nhau của xăng xem ở bảng III.17.

III.2.3.2. Xăng làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu

Xăng sử dụng làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu còn gọi là phân đoạn naphta. Từ phân đoạn này người ta sản xuất được các hydrocacbon thơm khác nhau như benzen, toluen, xylen, etylbenzen. Ngoài ra, còn thu được các olefin nhẹ như etylen, propylen, butadien...

Để thu được các hydrocacbon thơm (BTX), người ta sử dụng các phân đoạn nhẹ khi chưng cất.

• Phân đoạn 60 ÷ 85°C: Phân đoạn chứa metyl xyclopentan, xyclohexan cho hiệu suất benzen cao nhất.

Bảng III.16. Các loại xăng máy bay theo ГOCT 1012 - 54

Chỉ tiêu hoá lý	Loại xăng			
	B 100/130	B 95/130	B 91/115	BA
1. Hàm lượng chì	2,7	3,3	2,5	2,7
2. Trị số octan theo MON (không kém)	98,6	95	91	-
3. Trị số octan theo R-100 (không kém)	100	-	-	-
4. Trị số phẩm độ trong hỗn hợp giàu (không kém)	130	130	115	160
5. Nhiệt lượng cháy, kcal/kg	10.300	10.300	10.300	10.400
6. Thành phần cất, °C				
- T° sôi đầu (không kém)	40	40	40	40
- T° sôi 10% (không kém)	75	82	82	75
- T° sôi 50% (không kém)	105	105	105	105
- T° sôi 90% (không kém)	145	145	145	145
- T° sôi cuối (không kém)	180	180	180	180
- Cặn và hao hụt, %, (không kém)	2,5	2,5	2,5	2,5
7. Áp suất hơi, mmHg (không kém)	240	220	220	240
8. Trị số axit tính theo mg KOH/100 ml xăng (không quá)	1	1	1	2
9. Nhiệt độ kết tinh ban đầu tính theo °C (không quá)	-60	-60	-69	-60
10. Hàm lượng S, % (không quá)	0,05	0,05	0,05	0,05
11. Trị số iốt, tính theo iốt trong 100 g xăng (không quá)	12	12	10	6
12. Ăn mòn tấm đồng	giữ nguyên	giữ nguyên	giữ nguyên	giữ nguyên
13. Axit và kiềm tan trong nước	không có	không có	không có	không có
14. Tạp chất và nước	không có	không có	không có	không có
15. Màu sắc	trong suốt	trong suốt	trong suốt	trong suốt

Bảng III.17. Các ứng dụng của xăng dung môi

Loại dung môi	Khoảng sôi, °C	Mục đích sử dụng
A	40 ÷ 100	Keo, cao su, tẩy vết mỡ.
B	60 ÷ 80	Trích ly dầu mỡ, chất béo, chế tạo nước hoa
C	70 ÷ 100	Trích ly dầu mỡ, chất béo, công nghiệp cao su
D	95 ÷ 103	Khử nước của rượu.
E	100 ÷ 130	Công nghiệp cao su, sơn, tẩy bẩn.
F	100 ÷ 160	Công nghiệp cao su, sơn.
G	30 ÷ 75	Trích ly hương liệu, sản xuất dược liệu.
White Spirit	135 ÷ 205	Sơn, vecni (thay dầu thông).

- Phân đoạn 80 ÷ 100°C: Phân đoạn chứa naphten C₇, cho hiệu suất toluen cao nhất.

- Phân đoạn 105 ÷ 140°C: Phân đoạn chứa naphten C₈, cho hiệu suất xylen cao nhất.

Như vậy, phân đoạn xăng của dầu mỏ họ naphtenic thích hợp hơn cả để sản xuất hydrocacbon thơm, vì có tổng hàm lượng naphten và thơm cao, được đặc trưng bởi chuẩn số:

$$N + 2Ar$$

trong đó N là hàm lượng naphten (%); Ar là hàm lượng aromat (%).

Ngược lại, phân đoạn xăng của họ parafinic lại tốt hơn cho việc sản xuất các olefin.

Xăng dùng để chế biến hoá học cần phải rất sạch, vì nếu trong xăng có nhiều S, N, O, sẽ làm ngộ độc xúc tác trong quá trình chế biến. Ví dụ, để tạo ra hydrocacbon thơm, phải tiến hành reforming. Xúc tác sử dụng là kim loại mang trên chất mang là axit rắn (thông thường là Pt/Al₂O₃). Các chất chứa lưu huỳnh sẽ làm ngộ độc trung tâm kim loại. Các chất chứa nitơ (thường có tính bazơ như pyridin, quinolin...) làm ngộ độc các trung tâm axit. Ngoài ra, sự có mặt của các kim loại có trong xăng sẽ làm cho xúc tác hoàn toàn không có khả năng tái sinh. Vì vậy yêu cầu về hàm lượng các chất dị thể và kim loại nặng có trong xăng phải như sau:

Hàm lượng S $\leq (10 \div 15) \cdot 10^{-4}$ % trọng lượng.

Hàm lượng N $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ % trọng lượng.

Hàm lượng Hg, Pb $\leq 5 \cdot 10^{-6}$ % trọng lượng.

Hàm lượng As $\leq 1 \cdot 10^{-7}$ % trọng lượng.

III.3. PHÂN ĐOẠN KEROLEN

Phân đoạn này còn gọi là dầu lửa; có nhiệt độ sôi từ 180 đến 250°C, bao gồm các hydrocacbon có số cacbon từ C₁₁ đến C₁₅, C₁₆.

III.3.1. Thành phần hoá học

Trong phân đoạn này, hầu hết là các *n*-parafin, rất ít *iso*-parafin. Các hydrocacbon naphtenic và thơm, ngoài loại có cấu trúc một vòng và nhiều nhánh phụ, còn có mặt các hợp chất hai hoặc ba vòng, đặc biệt loại naphten và thơm hai vòng chiếm phần lớn. Trong kerosen bắt đầu có mặt các hợp chất hydrocacbon có cấu trúc hỗn hợp giữa vòng thơm và vòng naphten như tetralin và đồng đẳng của chúng. Các hợp chất chứa S, N, O tăng dần. Lưu huỳnh dạng mercaptan giảm dần, xuất hiện lưu huỳnh dạng sunfua. Các chất nitơ với hàm lượng nhỏ, dạng quinolin, pyrol, indol.

III.3.2. Ứng dụng

Phân đoạn kerosen sử dụng chủ yếu cho hai mục đích: làm nhiên liệu phản lực và dầu hoà dân dụng, trong đó nhiên liệu phản lực là ứng dụng chính.

III.3.2.1. Kerosen làm nhiên liệu phản lực

** Động cơ phản lực (hình III.3)*

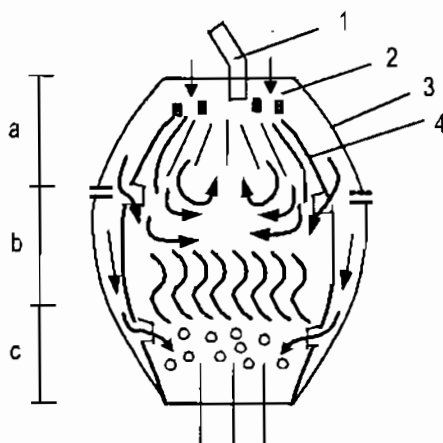
Nguyên lý hoạt động của động cơ phản lực khác với nguyên lý làm việc của động cơ piston; đó là nhờ năng lượng dòng khí để biến đổi thành cơ năng chạy tuabin.

Máy nén khí hút không khí và tiến hành nén tới áp suất cao, thường áp suất tăng 5, 10, 20 lần hoặc cao hơn. Không khí nén được đưa từ máy nén vào buồng cháy. Ở đây, nhiên liệu đã được phun và bay hơi, hoà trộn với không khí tạo thành hỗn hợp cháy. Sau đó tia lửa điện được bật lên một lần, làm toàn khối nhiên liệu bùng cháy. Hỗn hợp sau khi cháy sinh công rất mạnh ở tuabin và như vậy đã biến đổi nội năng dòng khí thành công cơ học. Cơ năng nhận được trên trục tuabin dùng để quay máy nén. Phần động năng

quan trọng còn lại được dẫn nổ qua tuye và ra ngoài với tốc độ lớn tạo một phản lực tác động lên động cơ (tại những cơ cấu công tác như cánh quạt máy bay, rôto chân vịt tàu thuỷ, trục tàu hoả,...) làm động cơ chuyển động.

Nhiệt độ không khí trước tuabin lên tới 1200 đến 1300°K. Không khí được chia thành dòng trước khi đi vào buồng đốt. Dòng không khí đầu tiên đi qua làm xoáy vào khu vực vòi phun làm mát thân vòi phun và ngăn cản tạo cặn muội nhiên liệu. Dòng không khí thứ hai được đưa vào buồng cháy qua lỗ trước trong ống lửa, đảm bảo cháy hỗn hợp ở 2300 đến 2500°K rồi sau đó giảm nhiệt độ xuống còn 2000°K. Dòng không khí thứ ba đưa vào buồng đốt qua dây lỗ sau vào vùng hoà trộn, làm giảm nhiệt độ đến giá trị bảo đảm độ bền của cánh quạt tuabin.

Như vậy, quá trình cháy trong động cơ phản lực xảy ra liên tục trong dòng không khí chuyển động nhanh; vì vậy có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến mức độ cháy hoàn toàn. Trong đó, yếu tố chính là: nhiệt độ, áp suất và thành phần hỗn hợp.



Hình III.3. Sơ đồ buồng đốt động cơ phản lực

a. Vùng phun và bay hơi; b. Vùng bắt cháy và cháy; c. Vùng hoà trộn và làm mát sản phẩm cháy. 1. Vòi phun; 2. Bộ làm xoáy; 3. Vỏ; 4. Ống lửa.

* Ảnh hưởng của bản chất nhiên liệu đến quá trình cháy

Do đặc điểm của quá trình cháy nhiên liệu trong động cơ phản lực, yêu cầu đối với nhiên liệu phản lực là cần phải có tốc độ cháy cao, dễ dàng bốc cháy khi có tia lửa điện, có nhiệt năng lớn, cháy điều hoà, có ngọn lửa ổn định và cháy

hoàn toàn không tạo cặn.

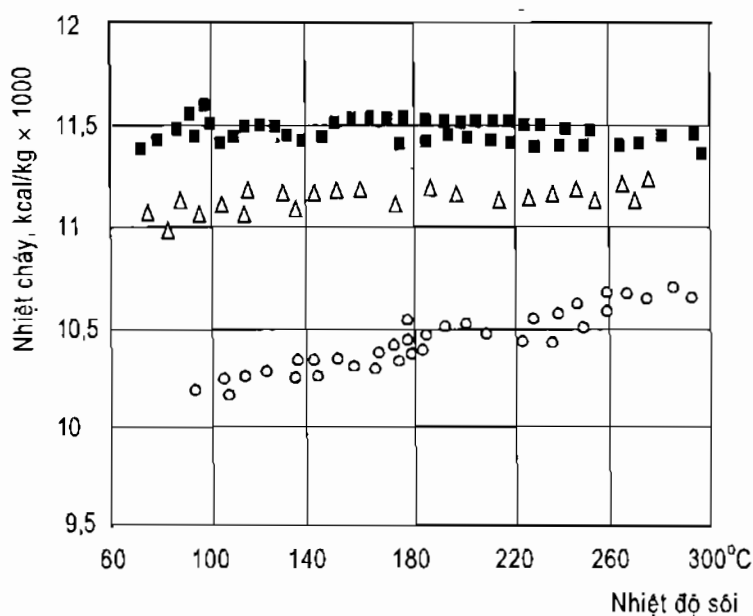
Yêu cầu về nhiệt cháy cho nhiên liệu phản lực phải lớn hơn 11.200 kcal/kg; do vậy các *n*-parafin cho nhiệt cháy cao hơn cả (hình III.4). Mặt khác máy bay phản lực thường làm việc ở độ cao trên 10 km so với mặt đất, tại đó nhiệt độ không khí có khi xuống tới -50°C nên yêu cầu nhiên liệu phản lực phải có độ linh động rất cao (không bị kết tinh ở nhiệt độ thấp). Đứng về mặt này, các hydrocacbon naphtenic tỏ ra ưu việt hơn. Còn các *n*-parafin có phân tử lượng lớn dễ tạo tinh thể làm tắc vòi phun và mất tính linh động, gây nguy hiểm cho máy bay.

Nhiệt năng khi đốt cháy các loại hydrocacbon giảm theo dãy sau:

Parafin > naphten > aromat

Ngoài yêu cầu về nhiệt cháy, nhiên liệu còn phải cháy hoàn toàn, không được tạo cốc, tạo tàn, vì những chất này sẽ làm tắc vòi phun. Về mặt này thì hydrocacbon thơm không đạt yêu cầu (tạo nhiều cốc). Mức độ tạo tàn và tạo cốc của các hydrocacbon sắp xếp theo dãy sau:

Hydrocacbon thơm > olefin > *izo*-parafin, naphten > *n*-parafin



Hình III.4. Nhiệt cháy của các loại hydrocacbon khác nhau.

■ hydrocacbon parafin; Δ hydrocacbon naphtenic; ○ hydrocacbon thơm

Để đánh giá khả năng tạo cặn cacbon, người ta sử dụng đại lượng “*chiều cao ngọn lửa không khói*”; đó là chiều cao tối đa của ngọn lửa không có khói tính bằng mm, khi đốt nhiên liệu trong đèn dầu tiêu chuẩn. Chiều cao ngọn lửa không khói càng cao chứng tỏ nhiên liệu cháy càng hoàn toàn. Chiều cao càng thấp, khả năng tạo cặn cacbon càng lớn. Các *n*-parafin cho chiều cao ngọn lửa không khói cao nhất.

n-parafin > izo-parafin > naphten > aromat

Như vậy, trong thành phần kerosen, parafin và naphten là các cấu tử thích hợp nhất cho quá trình cháy trong động cơ phản lực; hàm lượng của chúng nằm trong khoảng: với parafin từ 30 đến 60%; với naphten từ 20 đến 45%

Khi trong nhiên liệu có nhiều hydrocacbon thơm, phải tiến hành loại bớt sao cho còn lại khoảng 20 đến 25%. Các *n*-parafin có phân tử lượng lớn dễ bị kết tinh, còn tạo khung tinh thể làm cho các phân tử nhỏ chui vào trong, làm mất tính linh động, do vậy cũng cần phải tách bớt. Thực tế chỉ cho phép hỗn hợp nhiên liệu phản lực bắt đầu mất tính linh động ở -60°C .

Vì các máy bay phản lực làm việc ở trên cao, áp suất khí quyển giảm mạnh, để tránh sự bốc hơi mạnh, tạo các nút hơi trong hệ thống, yêu cầu nhiên liệu phản lực phải có áp suất hơi bão hoà vào khoảng 21 kPa ở 38°C .

Các hợp chất phi hydrocacbon chứa trong phân đoạn kerosen dễ có ảnh hưởng xấu đến tính chất sử dụng của nhiên liệu. Các chất chứa S khi cháy tạo SO_2 , SO_3 gây ăn mòn ở nhiệt độ thấp, đồng thời còn gây cặn bám trong buồng đốt, chủ yếu là nén điện, vòi phun, tuye thoát sản phẩm cháy, gây trở ngại cho quá trình. Các chất chứa oxy như phenol, axit naphtenic đều làm tăng khả năng ăn mòn của thùng chứa, ống dẫn nhiên liệu. Các chất chứa nito làm cho nhiên liệu kém ổn định, biến màu. Các kim loại nặng, nhất là V, Ni nằm trong sản phẩm cháy ở nhiệt độ cao, khi đập vào tuabin chính sẽ gây ăn mòn và phá hỏng các chi tiết của tuabin, do vậy quy định hàm lượng S_{\max} là 0,3% TL.

Hiện nay ở Việt Nam chủ yếu sử dụng loại nhiên liệu phản lực của Nga. Có thể tham khảo một số chỉ tiêu của các loại nhiên liệu phản lực trong bảng III.18.

III.3.2.2. Kerosen làm dầu hoá dân dụng

Từ phân đoạn kerosen, với khoảng sôi 200 đến 310°C có thể sản xuất dầu hoá, sử dụng làm dầu hoá dân dụng như: thắp sáng, đun nấu. Đặc tính quan trọng là chiều cao ngọn lửa không khói. Để đảm bảo ngọn lửa sáng đẹp, rõ, đều, chiều cao này phải lớn hơn 20 mm. Như vậy, hydrocacbon parafinic và naphtenic đáp ứng yêu cầu này. Nhiên liệu chứa nhiều hydro-

cacbon thơm sẽ cho chiều cao ngọn lửa không khối nhỏ hơn 20 mm, đồng thời ngọn lửa đỏ, tạo nhiều tàn. Nếu trong nhiên liệu chứa nhiều lưu huỳnh, không những gây độc hại trực tiếp cho người sử dụng mà còn làm cho bóng đèn mờ đi, không đảm bảo cường độ chiếu sáng của ngọn lửa. Chỉ tiêu về dầu hoá dân dụng của Việt Nam xem ở bảng III.19.

Bảng III.18. Các chỉ tiêu của nhiên liệu phản lực

Chỉ tiêu chất lượng	Phương pháp thử	Mức qui định hàng Petrolimex nhập khẩu	Philipine		SNG	
			Phương pháp thử	Mức qui định	Phương pháp thử	Mức qui định
Tỷ trọng ở 15°C,	ASTM-D1298	0,780±0,840	ASTM-D1298	0,755±0,840	G.3900	max 0,775
Hàm lượng S, %TL	ASTM-D1226	max 0,30	ASTM-D1226	max 0,30	G.1921	max 0,10
Điểm đông đặc, °C	ASTM-D2386	max -47,00	ASTM-D2386	max -47,0	G.5066	max -55,0
Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, °C	ASTM-D56	min 40,00	ASTM-D56	min 10,0	G.6356	min 28,00
Điểm khói, mm	ASTM-D1322	min 20,00	ASTM-D1322	min 19,0	G.433	min 25,00
Ăn mòn đồng	ASTM-D130	1 (2h/100°C)	ASTM-D130	1 (3h/50°C)		
Độ nhớt, cSt	ASTM-D445	max 8,0 ở -20°C	ASTM-D445	max 8,0 ở -20°C	G.33	min 1,25 ở +20°C
Nhiệt trị, kJ/kg	ASTM-D4529	min 40000			G.11065	min 43120
Nhựa thực tế mg/100ml	ASTM-D831	max 4,0			G.1567	max 4,0
Màu saybolt	ASTM-D156	min 25,00				
Thành phần cất	ASTM-D86		ASTM-D86		G.2177	
- Điểm sôi đầu, °C		max 160,00				min 135,00
- Điểm cất 50%, °C		max 250,00				max 225,00
- Điểm sôi cuối, °C		max 300,00		max 300,0		max 280,00
						(điểm cất 98%)

Bảng III.19. Chỉ tiêu dầu hỏa dân dụng theo tiêu chuẩn Việt Nam

Các chỉ tiêu	Phương pháp thử	Mức qui định
Màu saybolt	ASTM-D156	min 20
Axit tổng, mg KOH/g	ASTM-D3242	max 0,002
Chiều cao ngọn lửa không khói, mm	ASTM-D1322	min 19
Thành phần cất phân đoạn, °C		
- Điểm sôi đầu		min 144
- Điểm cất 50%		min 200
- Điểm cất cuối		min 277
- Cận trung bình		max 1,00
Hàm lượng lưu huỳnh, %TL	ASTM-D1266	max 0,1
Điểm chớp cháy cốc kín, °C	ASTM-D93	min 36
Lượng nhựa thực tế, mg/100 ml	ASTM-D381	max 1
Độ nhớt ở 20°C, cSt	ASTM-D445	max 3,5
Ăn mòn đồng, 2 h/100°C	ASTM-D130	1
Khối lượng riêng ở 15°C, g/cm ³	ASTM-D1298	max 0,83

III.4. PHÂN ĐOẠN GASOIL NHE

Gasol nhẹ, còn gọi là phân đoạn dầu điêzen, có khoảng nhiệt độ sôi từ 250 đến 350°C, chứa các hydrocacbon có số cacbon từ C₁₆ đến C₂₀, C₂₁.

III.4.1. Thành phần hoá học

Phần lớn trong phân đoạn này là các *n*-parafin, *iso*-parafin, còn hydrocacbon thơm rất ít. Ở cuối phân đoạn có những *n*-parafin có nhiệt độ kết tinh cao, chúng là những thành phần gây mất tính linh động của phân đoạn ở nhiệt độ thấp. Trong gasoil, ngoài naphten và thơm hai vòng là chủ yếu, những chất có ba vòng bắt đầu tăng lên và còn các hợp chất với cấu trúc hỗn hợp (giữa naphten và thơm).

Hàm lượng các chất chứa S, N, O tăng nhanh. Lưu huỳnh chủ yếu ở dạng disunfua, dị vòng. Các chất chứa oxy (ở dạng axit naphtenic) có nhiều và đạt cực đại ở phân đoạn này. Ngoài ra còn các chất dạng phenol như dimetylphenol. Trong gasoil đã xuất hiện nhựa, song còn ít, trọng lượng phân tử của nhựa còn thấp (300 ÷ 400 đ.v. C).

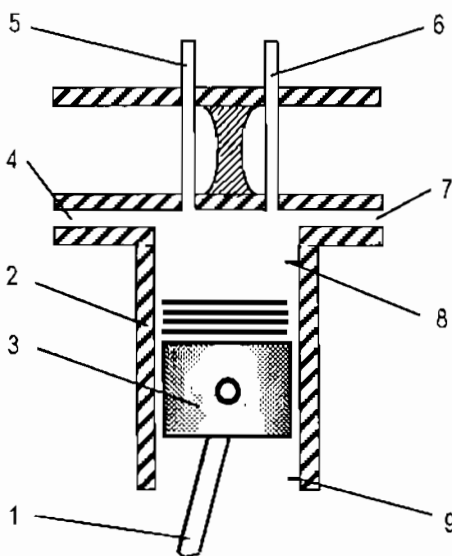
III.4.2. Ứng dụng của phân đoạn gasoil

Phân đoạn gasoil của dầu mỏ chủ yếu được sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diesel; một loại nhiên liệu mà hiện nay trên thế giới sử dụng rất phổ biến. Để hiểu rõ bản chất cháy của loại nhiên liệu này, phải xem xét nguyên tắc làm việc của động cơ diesel.

III.4.2.1. Động cơ diesel

Động cơ diesel (hình III.5) cũng làm việc theo nguyên tắc 4 kỳ như động cơ xăng, nhưng khác động cơ xăng ở chỗ:

Trong động cơ xăng: hỗn hợp nhiên liệu và không khí được bốc cháy sau khi nén đến điểm lửa; còn ở động cơ diesel, hỗn hợp nhiên liệu được đưa vào xylanh, ở đó không khí đã được nén trước và đã có nhiệt độ cao, nhiên liệu sẽ tự bốc cháy.



Hình III.5. Mô hình buồng đốt của động cơ diesel.

- 1- Thanh truyền; 2- Xylanh; 3- Piston; 4,7- Vòi phun nhiên liệu; 5- Van nạp không khí; 6- Van thải sản phẩm cháy; 8- Điểm chết trên; 9- Điểm chết dưới.

Động cơ xăng có tỷ số nén thấp hơn so với động cơ diesel (tỷ số nén là tỷ số giữa thể tích của xylanh khi piston nằm ở vị trí điểm chết dưới và điểm chết trên so với phần thể tích chết ở phần trên). Với động cơ xăng, tỷ lệ đó là

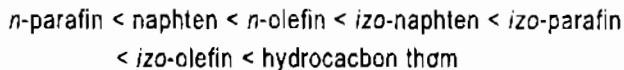
từ 7/1 đến 11/1, còn động cơ diesel là từ 14/1 đến 17/1; vì vậy động cơ diesel có công suất lớn hơn động cơ xăng trong khi tiêu hao cùng một lượng nhiên liệu.

* *Nguyên lý làm việc*: Hành trình động cơ diesel theo 4 chu kỳ: hút, nén, cháy, thải. Khi piston đi từ điểm chết trên xuống điểm chết dưới, van nạp mở ra, không khí được hút vào xylanh; sau đó van nạp đóng lại; piston lại đi từ điểm chết dưới lên điểm chết trên, thực hiện quá trình nén không khí. Do bị nén, áp suất tăng, dẫn đến nhiệt độ tăng, có thể tới 500 đến 700°C. Khi piston đến gần điểm chết trên, nhiên liệu được phun vào xylanh (nhờ bơm cao áp) dưới dạng sương, khi gặp không khí ở nhiệt độ cao sẽ tự bốc cháy. Khi cháy, áp suất tăng mạnh đẩy piston từ vị trí điểm chết trên xuống điểm chết dưới thực hiện quá trình dẫn nổ sinh công có ích và được truyền qua hệ thống thanh truyền làm chạy máy. Piston sau đó lại đi từ điểm chết dưới lên điểm chết trên để thải sản phẩm cháy ra ngoài qua một van thải và tiếp tục thực hiện hành trình mới.

III.4.2.2. Bản chất của quá trình cháy

Nhiên liệu sau khi phun vào xylanh không tự cháy ngay, mà phải có một thời gian để oxy hoá sâu các hydrocarbon trong nhiên liệu, tạo hợp chất chứa oxy trung gian, có khả năng tự bốc cháy. Khoảng thời gian đó gọi là thời gian cảm ứng hay thời gian cháy trễ. Thời gian cảm ứng càng ngắn càng tốt, lúc đó nhiên liệu sẽ cháy đều hoà.

Như vậy, để có thời gian cháy trễ ngắn thì trong nhiên liệu phải có nhiều các chất *n*-parafin, vì các cấu tử này dễ bị oxy hoá, tức là rất dễ tự bốc cháy. Còn các *izo*-parafin và các hợp chất hydrocarbon thơm rất khó bị oxy hoá nên thời gian cháy trễ dài, khả năng tự bốc cháy kém. Có thể sắp xếp thứ tự theo chiều giảm khả năng oxy hoá (tức là tăng thời gian cảm ứng) của các hydrocarbon như sau:



Như vậy, quy luật về ảnh hưởng của thành phần hydrocarbon đến tính chất cháy của nhiên liệu trong động cơ diesel hoàn toàn ngược với tính chất cháy trong động cơ xăng.

III.4.2.3. Trị số xetan

Để đặc trưng cho khả năng tự bốc cháy của nhiên liệu diesel, người ta sử dụng đại lượng trị số xetan. Trị số xetan là đơn vị đo quy ước, đặc trưng

cho khả năng tự bắt lửa của nhiên liệu diesel, là một số nguyên, có giá trị đúng bằng giá trị của hỗn hợp chuẩn có cùng khả năng tự bắt cháy. Hỗn hợp chuẩn này gồm hai hydrocarbon: *n*-xetan ($C_{16}H_{34}$) quy định là 100, có khả năng tự bắt cháy tốt và α -metyl naphtalen ($C_{11}H_{10}$) quy định là 0, có khả năng tự bốc cháy kém.

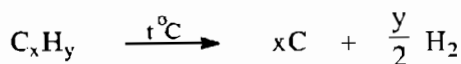
Các hydrocarbon khác nhau đều có trị số xetan khác nhau: mạch thẳng càng dài, trị số xetan càng cao; ngược lại, hydrocarbon thơm nhiều vòng, trị số xetan thấp (bảng III.20).

Bảng III.20. Trị số xetan của một số hydrocarbon

Hydrocarbon	Công thức	Trị số xetan
<i>n</i> -dodecan	$C_{12}H_{26}$	75
3-etyldodecan	$C_{12}H_{26}$	48
4,5-dietyloctan	$C_{12}H_{26}$	20
<i>n</i> -hexadecan (xetan)	$C_{16}H_{34}$	100
7,8-dimetyl hexadecan	$C_{16}H_{34}$	41
<i>n</i> -hexadecen (xeten)	$C_{16}H_{34}$	91
5-butyl dohexen	$C_{16}H_{32}$	47
<i>n</i> -hexyl benzen	$C_{16}H_{32}$	27
<i>n</i> -heptyl benzen	$C_{13}H_{20}$	36
<i>n</i> -octyl benzen	$C_{14}H_{22}$	51
α -metyl naphtalen	$C_{11}H_{10}$	0
butyl naphtalen bậc 3	$C_{14}H_{16}$	3
butyl decalin bậc 3	$C_{14}H_{26}$	24
<i>n</i> -dodexyl benzen	$C_{18}H_{30}$	60

Phân đoạn gasoil chung cất trực tiếp từ dầu mỏ parafinic bao giờ cũng có trị số xetan rất cao. Ví dụ, trị số xetan của gasoil từ dầu mỏ Bacu: 60; từ dầu mỏ Grosny: 75 ÷ 80. Nói chung, gasoil khai thác trực tiếp từ dầu mỏ không cần qua quá trình biến đổi hoá học nào mà vẫn thích hợp để sử dụng làm nhiên liệu diesel. Yêu cầu về trị số xetan của động cơ diesel tốc độ chậm (dưới 500 vg/ph) chỉ cần trong khoảng 45 đến 50. Với động cơ diesel chạy nhanh (500 đến 1000 vg/ph) chỉ cần trên 50.

Nếu trị số xetan cao quá sẽ không cần thiết vì gây lãng phí nhiên liệu, một số thành phần nhiên liệu trước khi cháy, ở nhiệt độ cao trong xy lanh bị thiếu oxy nên phân huỷ thành cacbon tự do, tạo thành muội, theo phản ứng:



Nếu trị số xetan thấp sẽ xảy ra quá trình cháy kích nổ do: trong nhiên liệu có nhiều thành phần khó bị oxy hoá, khi lượng nhiên liệu phun vào trong xy lanh quá nhiều mới xảy ra quá trình tự cháy, dẫn đến cháy cùng một lúc, gây toả nhiệt mạnh, áp suất tăng mạnh, động cơ rung giật,... gọi là cháy kích nổ.

Để tăng trị số xetan, có thể thêm vào nhiên liệu các phụ gia thúc đẩy quá trình oxy hoá như: *iso*-propyl nitrat, *n*-butyl nitrat, amyl nitrat... Với lượng khoảng 1,5% thể tích, chất phụ gia có thể làm tăng trị số xetan lên 15 đến 20 đơn vị.

III.4.2.4. Ảnh hưởng của các hợp chất phi hydrocacbon

Các chất chứa S làm cho chất lượng nhiên liệu xấu đi, vì khi cháy tạo ra SO₂, SO₃ gây ăn mòn mạnh; ngoài ra các hợp chất của S phân huỷ tạo ra cặn rất cứng bám vào piston, xy lanh.

Các chất chứa oxy như axit gây ăn mòn; các muối của axit này hoà tan trong nhiên liệu làm cho nhiên liệu biến màu, đóng cặn, tăng độ mài mòn.

Các chất nhựa không bị cháy hoàn toàn, bị phân huỷ trên xy lanh, tạo cốc, mài mòn làm giảm độ kín giữa piston và xy lanh.

III.4.3. Xu thế hoàn thiện phẩm cấp nhiên liệu diesel (DO)

Hiện nay, trên thế giới có xu hướng diesel hoá các loại động cơ. Như vậy, nhiên liệu diesel sẽ được sử dụng ngày càng nhiều hơn so với nhiên liệu xăng. Có thể tham khảo các ưu điểm của động cơ sử dụng nhiên liệu diesel qua các thông số sau:

- Động cơ diesel có tỷ số nén cao hơn so với động cơ xăng, nên cho công suất lớn hơn khi sử dụng cùng một lượng nhiên liệu.
- Nhiên liệu diesel rẻ hơn so với xăng do không phải qua các quá trình chế biến.
- Khí thải của động cơ diesel không độc hại bằng khí thải của động cơ xăng, do nhiên liệu DO không cần có phụ gia.

Vì các lý do trên, động cơ diesel và nhiên liệu DO ngày càng phát triển và có ứng dụng rộng rãi.

Việc hoàn thiện phẩm cấp, chất lượng nhiên liệu diesel có ý nghĩa to lớn trong việc nâng cao năng suất thiết bị, tuổi thọ động cơ, bảo vệ môi trường sinh thái; bao gồm các vấn đề sau:

a. Giảm tối thiểu lượng NO_x và muối rắn trong khí thải của động cơ: bằng cách tuần hoàn khí thải, sử dụng bộ xúc tác.

b. Giảm tối thiểu lượng lưu huỳnh ($S \leq 0,5\%$). Thậm chí ở Mỹ, Nhật, Hàn Quốc: $S \leq 0,05\%$ trọng lượng.

c. Giảm hàm lượng hydrocacbon thơm (là các cấu tử có trị số xetan thấp và độc hại) xuống còn thấp hơn dưới 20% thể tích.

Để đánh giá chất lượng của nhiên liệu diesel, ngoài trị số xetan là chỉ tiêu chính, còn sử dụng hàng loạt các thông số khác như: thành phần cất, độ nhớt, tỷ trọng, hàm lượng lưu huỳnh, nhiệt độ chớp cháy... Có thể tham khảo chỉ tiêu của một số loại nhiên liệu diesel trong bảng III.21 và bảng III.22.

Có thể sản xuất nhiên liệu DO bằng cách chưng cất trực tiếp dầu thô và lấy phân đoạn có nhiệt độ sôi 250 đến 350°C. Tuy nhiên để có DO cho mùa đông cần phải tách bớt *n*-parafin có phân tử lượng lớn để không cản trở đến quá trình phun nhiên liệu (vì các chất này có độ nhớt quá lớn khi giảm nhiệt độ, làm mất khả năng linh động).

III.5. PHÂN ĐOẠN GASOIL NẶNG (PHÂN ĐOẠN DẦU NHỜN)

Với khoảng sôi từ 350 đến 500°C, phân đoạn này bao gồm các hydrocacbon từ C_{21} ÷ C_{35} , hoặc có thể lên tới C_{40} .

III.5.1. Thành phần hoá học

Do có phân tử lượng lớn, thành phần hoá học của phân đoạn dầu nhờn rất phức tạp: các *n*- và *i*-*o*-parafin ít, naphten và thơm nhiều. Dạng cấu trúc hỗn hợp tăng (bảng III.23).

Hàm lượng các hợp chất của S, N, O tăng mạnh: hơn 50% lượng lưu huỳnh có trong dầu mỏ tập trung ở phân đoạn này, gồm các dạng như disulfua, thiophen, sunfua vòng... Các chất nitơ thường ở dạng đồng đẳng của pyridin, pyrrol và carbazol. Các hợp chất oxy ở dạng axit. Các kim loại nặng như V, Ni, Cu, Pb,...; các chất nhựa, asphalten đều có mặt trong phân đoạn.

Bảng III.2.1. Mã hiệu và chỉ tiêu kỹ thuật của nhiên liệu diesel thông dụng

Chỉ tiêu chất lượng	Phương pháp theo chất lượng	Mức qui định hàng Petrolimex nhập khẩu	Tiêu chuẩn Việt Nam		SNG
			Phương pháp thử	Mức qui định	
Tri số xetan	ASTM-D976	min 45,00	3180-79	min 45,00	min 45,00
Thành phần cất, °C - Điểm cất 50% V - Điểm cất 90% V	ASTM-D86	max 290 max 370	2698-1995	max 290 max 370	max 280 max 360
Độ nhớt, ở 20°C, cSt	ASTM-D445	1,8-5,0 (40°C)	3171-79	3,5 ÷ 6,0	3,00 ÷ 6,00
Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, °C	ASTM-D98	min 60,00	2693-1995	min 50,0	min 40,00
Nhựa thực tế mg/100 ml	ASTM-D831		3178-79	max 50	
Hàm lượng tro, %TL	ASTM-D482	max 0,02	2690-1995	max 0,02	max 0,01
Hàm lượng nước, %V	ASTM-D95	max 0,05	2692-1995	không	không
Hàm lượng S, %TL	ASTM-D1551	max 1,00	2708-78	max 1,00	max 0,50
Án môn đóng 3 h/50°C	ASTM-D130	max N - 1			
Màu sắc ASTM	ASTM-D1500	max N = 2			
Tỷ trọng ở 15°C, g/cm ³	ASTM-D1298	max 0,870	3893-84	max 0,86	max 0,860
Điểm đông đặc, °C - Mùa đông 1/10 ÷ 31/3 - Mùa hè 1/4 ÷ 30/9	ASTM-D97	max 9,00	3753-1995	max = - 5 max = + 5	max 10,0

Bảng III.22. Mã hiệu và chỉ tiêu kỹ thuật của nhiên liệu diesel cao tốc

Chỉ tiêu chất lượng	Phương pháp thử theo chất lượng	Mức qui định hàng Petrolimex nhập khẩu	Tiêu chuẩn Việt Nam		SNG	
			Phương pháp thử	Mức qui định	Phương pháp thử	Mức qui định
Trị số xetan	ASTM-D976	min 48,00	3180-79	min 50,00	ASTM-D613	min 50,00
Thành phần cất, °C	ASTM-D86	max 270	2698-1995	max 290		
- Điểm cất 50% V		max 350		max 370		
- Điểm cất 90% V						
Độ nhớt ở 20°C, cSt	ASTM-D445	1,8 ÷ 5,0 (40°C)	3171-79	4,5 ÷ 8,0 (20°C)	ASTM-D445	2,00 ÷ 7,50 (38°C)
Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, °C	ASTM-D93	min 60,00	2693-1995	min 65	P 170	min 60
Nhựa thực tế, mg/100 ml	ASTM-D831		3178-79	max 50		
Hàm lượng tro, % TL	ASTM-D482	max 0,02	2690-1995	max 0,02	ASTM-D482	max 0,01
Hàm lượng nước, % V	ASTM-D95	max 0,05	2692-1995	không	ASTM-D95	max 0,05
Hàm lượng S, % TL	ASTM-D1551	max 0,50	2708-78	max 1,00	ASTM-D129	max 0,01
Án môn đóng 3 h/50°C	ASTM-D130	max N - 1	2694-1995	max N-1	ASTM-D130	max 1
Màu sắc ASTM	ASTM-D1500	max N - 2			ASTMD1500	max 4,00
Tỷ trọng ở 15°C, g/cm ³	ASTM-D1298	max 0,870	3893-84	max 0,86 (20°C)		
Điểm đông đặc, °C	ASTM-D97	max 5,00	3753-1995	max = -5 max = +5	ASTM-D97	0,00 ÷ 6,00
- Mùa đông 1/10 ÷ 31/3						
- Mùa hè 1/4 ÷ 30/9						

Thông thường, người ta tách phân đoạn dầu nhờn bằng cách chưng cất chân không phần cặn dầu mỡ, để tránh phân huỷ các chất ở nhiệt độ cao.



Bảng III.23. Thành phần hydrocacbon trong dầu nhờn (mô Poncacity)

Loại hydrocacbon	% thể tích trong dầu nhờn
<i>n</i> -parafin	13,7
izo-parafin	8,3
Naphten 1 vòng	18,4
Naphten 2 vòng	9,9
Naphten 3 vòng	16,5
Hydrocacbon thơm 1 vòng + naphten	10,5
Hydrocacbon thơm 2 vòng + naphten	8,1
Hydrocacbon thơm 3 vòng + naphten	6,6
Hydrocacbon thơm nhiều vòng ngưng tụ với các chất phi hydrocacbon	8,0

III.5.2. Ứng dụng của phân đoạn để sản xuất dầu nhờn

III.5.2.1. Công dụng của dầu bôi trơn

a. Công dụng làm giảm ma sát

Mục đích cơ bản của dầu nhờn là bôi trơn giữa các bề mặt tiếp xúc của các chi tiết chuyển động nhằm giảm ma sát. Máy móc sẽ bị mòn ngay nếu không có dầu bôi trơn. Nếu chọn đúng dầu bôi trơn thì hệ số ma sát giảm từ 100 đến 1000 lần so với ma sát khô. Khi cho dầu vào máy với một lớp đủ dày, dầu sẽ xen kẽ giữa hai bề mặt. Khi chuyển động, chỉ có các phân tử dầu nhờn trượt lên nhau. Do đó máy móc làm việc nhẹ nhàng, ít bị mòn, giảm được công tiêu hao vô ích.

b. Công dụng làm mát

Khi ma sát, kim loại nóng lên, như vậy một lượng nhiệt đã được sinh ra trong quá trình đó. Lượng nhiệt lớn hay nhỏ phụ thuộc vào hệ số ma sát, tải trọng, tốc độ. Tốc độ càng lớn thì lượng nhiệt sinh ra càng nhiều, kim loại sẽ

bị nóng làm máy móc làm việc mất chính xác. Nhờ trạng thái lỏng, dầu chảy qua các bề mặt ma sát đem theo một phần nhiệt truyền ra ngoài, làm cho máy móc làm việc tốt hơn.

c. Công dụng làm sạch

Khi làm việc, bề mặt ma sát sinh ra mùn kim loại, những hạt rắn này sẽ làm cho bề mặt công tác bị xước, hỏng. Ngoài ra, có thể có cát, bụi, tạp chất ở ngoài rơi vào bề mặt ma sát. Nhờ dầu nhờn lưu chuyển tuần hoàn qua các bề mặt ma sát, cuốn theo các tạp chất đưa về cacte dầu và được lắng lọc đi.

d. Công dụng làm kín

Trong các động cơ, có nhiều chi tiết truyền động cần phải kín và chính xác như piston - xylanh, nhờ khả năng bám dính tạo màng, dầu nhờn có thể góp phần làm kín các khe hở, không cho hơi bị rò rỉ, bảo đảm cho máy làm việc bình thường.

e. Bảo vệ kim loại

Bề mặt máy móc, động cơ khi làm việc thường tiếp xúc với không khí, hơi nước, khí thải... làm cho kim loại bị ăn mòn, hư hỏng. Nhờ dầu nhờn có thể làm thành màng mỏng phủ kín lên bề mặt kim loại nên ngăn cách được với các yếu tố trên, vì vậy kim loại được bảo vệ.

III.5.2.2. Phân loại dầu nhờn

Theo ý nghĩa sử dụng, dầu nhờn có hai loại chính, đó là:

1. Dầu nhờn sử dụng cho mục đích bôi trơn (gọi là dầu động cơ).
2. Dầu nhờn không sử dụng cho mục đích bôi trơn (dầu công nghiệp).

Trong thực tế, dầu động cơ chiếm một tỷ lệ khá lớn trong công nghiệp sản xuất dầu bôi trơn nói chung (khoảng 40%) và được sử dụng phổ biến.

- Phân loại theo mục đích sử dụng: có chữ S - dầu nhờn cho động cơ xăng; có chữ C - cho động cơ diesel. Trong đó: SA, SB, SC, SD; CA, CB, CC, CD: tải trọng nặng dần.

- Phân loại theo độ nhớt (SAE):

- + có chữ W: dầu mùa đông;
- + không có chữ W: dầu mùa hè;
- + có cả 2 nhóm: dầu 4 mùa.

Ví dụ: 10W: dầu mùa đông, độ nhớt xác định ở -18°C ; SAE 20: dầu mùa hè, độ nhớt xác định ở 100°C ; SAE 20W - 50 (dầu 4 mùa) có ý nghĩa: mùa đông tương ứng với cấp độ nhớt 20, còn mùa hè tương ứng với cấp độ nhớt 50.

III.5.2.3. Các đặc trưng cơ bản của dầu bôi trơn

a. Độ nhớt

Độ nhớt của một số phân đoạn dầu nhờn là một đại lượng vật lý đặc

trung cho trở lực do ma sát nội tại của nó sinh ra khi chuyển động. Do vậy độ nhớt có liên quan đến khả năng bôi trơn của dầu nhờn.

Để thực hiện nhiệm vụ bôi trơn, dầu nhờn phải có độ nhớt phù hợp, phải bám chắc lên bề mặt kim loại và không bị đẩy ra ngoài, có nghĩa là nó phải có ma sát nội tại nhỏ.

Độ nhớt của dầu nhờn phụ thuộc chủ yếu vào thành phần hoá học.

Các hydrocacbon parafinic có độ nhớt thấp hơn so với các loại khác. Chiều dài và độ phân nhánh của mạch hydrocacbon càng lớn, độ nhớt sẽ tăng lên.

Các hydrocacbon thơm và naphten có độ nhớt cao. Đặc biệt, số vòng càng nhiều thì độ nhớt càng lớn. Các hydrocacbon hỗn hợp giữa thơm và naphten có độ nhớt cao nhất.

Độ nhớt của dầu nhờn thường được đo bằng poazơ (P), centipoazơ (cP) (đối với độ nhớt động lực), hoặc stoc (St), centistoc (cSt) (đối với độ nhớt động học).

b. Chỉ số độ nhớt

Một đặc tính cơ bản nữa của dầu nhờn đó là sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ. Thông thường, khi nhiệt độ tăng, độ nhớt sẽ giảm. Dầu nhờn được coi là dầu bôi trơn tốt khi độ nhớt của nó ít bị thay đổi theo nhiệt độ, ta nói rằng dầu đó có chỉ số độ nhớt cao. Ngược lại, nếu độ nhớt thay đổi nhiều theo nhiệt độ, có nghĩa là dầu có chỉ số độ nhớt thấp.

Chỉ số độ nhớt (VI) là trị số chuyên dùng để đánh giá sự thay đổi độ nhớt của dầu bôi trơn theo nhiệt độ. Quy ước dầu gốc parafin có độ nhớt ít thay đổi theo nhiệt độ, $VI = 100$; họ dầu gốc naphten có độ nhớt thay đổi nhiều theo nhiệt độ, $VI = 0$. Như vậy chỉ số độ nhớt là một đại lượng có tính quy ước. Chỉ số độ nhớt có thể xác định theo tiêu chuẩn DIN 51564 (Cộng hoà Liên bang Đức) hoặc theo tiêu chuẩn ASTM D2270 (Mỹ) (hình III.6):

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

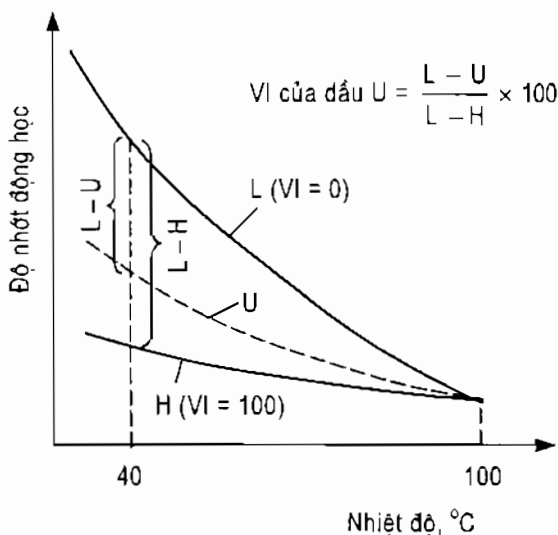
trong đó: U là độ nhớt động học ở 40°C của dầu có chỉ số độ nhớt cần phải tính, mm^2/s ;

L là độ nhớt động học đo ở 40°C của một loại dầu có chỉ số độ nhớt bằng 0 và cùng độ nhớt động học ở 100°C với dầu cần tính chỉ số độ nhớt, mm^2/s ;

H là độ nhớt động học đo ở 40°C của một loại dầu có chỉ số độ

nhớt bằng 100 và cùng độ nhớt động học ở 100°C với dầu mà ta cần đo chỉ số độ nhớt, mm²/s.

Nếu độ nhớt động học của dầu ở 100°C nhỏ hơn hoặc bằng 70 mm²/s, thì các giá trị tương ứng của *L* và *H* cần phải tra trong bảng ASTM - D2270. Bảng III.24 trích dẫn một phần bảng ASTM - D2270.



Hình III.6. Sự thay đổi độ nhớt của dầu bôi trơn theo nhiệt độ, lý giải về chỉ số độ nhớt (VI).

Bảng III.24. Những giá trị *L* và *H* ứng với độ nhớt động học ở 100°C

Độ nhớt động học ở 100°C, mm ² /s	Giá trị L	Giá trị H
2,0	7,994	6,394
2,1	8,64	6,894
5,0	40,23	28,49
5,1	41,99	29,49
15,0	296,5	149,7
15,1	300,0	151,2
20,0	493,2	229,5
20,2	501,5	233
70,0	4905	1558

Nếu độ nhớt động học ở 100°C lớn hơn 70 mm²/s thì giá trị L và H được tính như sau:

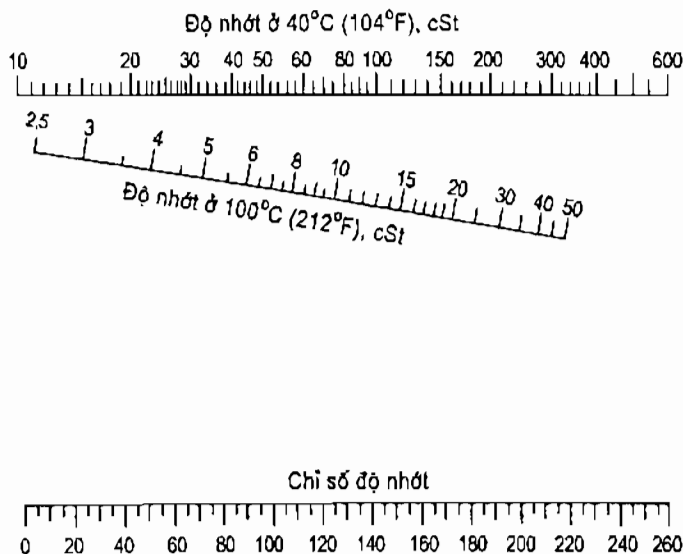
$$L = 0,8353Y^2 + 14,67Y - 216$$

$$H = 0,1684Y^2 + 11,85Y - 97$$

trong đó Y là độ nhớt động học ở 100°C của dầu cần tính chỉ số độ nhớt, mm²/s.

Ngoài ra, có thể xác định chỉ số độ nhớt VI theo toán đồ như ở hình III.7.

Cách xác định như sau: Đặt thước nối 2 điểm giá trị độ nhớt ở 40°C và 100°C, điểm cắt sẽ là giá trị chỉ số độ nhớt VI cần tìm.



Hình III.7. Toán đồ để xác định chỉ số độ nhớt VI .

III.5.2.4. Sản xuất dầu nhờn

Để thực hiện được chức năng bôi trơn tốt, dầu nhờn phải có độ nhớt khá cao để duy trì được màng dầu liên tục, mặt khác chỉ số độ nhớt phải cao để khi máy móc làm việc ở nhiệt độ thường, cũng như ở nhiệt độ cao độ nhớt đó ít bị thay đổi (có nghĩa là dầu phải có chỉ số độ nhớt cao). Để đạt được mục đích trên, nguyên liệu tốt nhất để sản xuất dầu nhờn gốc là:

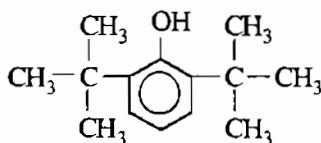
- Các n -parafin sau khi đã tách bớt các chất có phân tử lượng quá lớn để tránh sự kết tinh.

– Các hydrocacbon naphtenic hoặc thơm ít vòng, có nhánh phụ dài; các cấu tử này là nguyên liệu lý tưởng để sản xuất dầu nhờn gốc, vì chúng vừa cho độ nhớt cao (tính chất của các vòng naphten, vòng thơm); vừa cho chỉ số độ nhớt cao (tính chất của nhánh phụ - parafin).

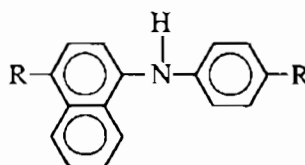
Những phân đoạn dầu nhờn của họ naphtenic hoặc trung gian giữa naphteno - aromatic không thể sản xuất được dầu nhờn có chất lượng tốt vì chúng có nhiều vòng thơm ngưng tụ với nhánh phụ ngắn, loại này cho chỉ số độ nhớt rất thấp.

Sau khi có dầu nhờn gốc, để sản xuất dầu nhờn thương phẩm, người ta phải pha thêm các phụ gia nhằm mục đích tăng cường các tính chất sẵn có, hoặc tạo ra những khả năng mà trong dầu nhờn gốc chưa có. Các loại phụ gia thường là:

– Phụ gia chống oxy hoá bao gồm các dẫn xuất của phenol, amin như:

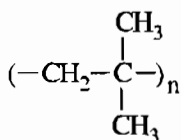


2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crezol

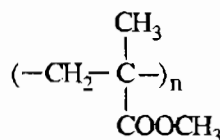


phenyl- α -naphtylamin

– Phụ gia tăng chỉ số độ nhớt:

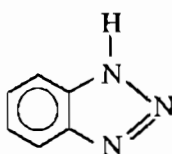


poly-*izo*-butylen

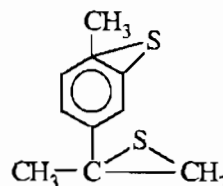


polymetacrylat

– Phụ gia ức chế ăn mòn:

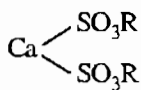


benzothiazol

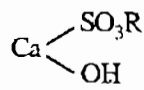


tecpen sunfua

– Phụ gia tẩy rửa:

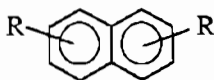


canxi sunfonat trung tính

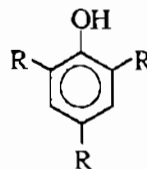


canxi sunfonat kiềm

– Phụ gia hạ điểm đông:



naphtalen đã được alkyl hoá



các alkyl phenol mạch dài

và nhiều các phụ gia khác.

Phụ gia để pha chế dầu bôi trơn phải đáp ứng được yêu cầu: tan trong dầu gốc, ổn định hoá học, không độc hại, có tính tương hợp và độ bay hơi thấp.

III.5.3. Ứng dụng của phân đoạn để sản xuất các sản phẩm trắng

Các sản phẩm trắng là tên gọi của ba loại nhiên liệu là: xăng, kerosen, điêzen. Đó là các loại nhiên liệu được sử dụng nhiều nhất, quan trọng nhất. Để làm tăng số lượng các nhiên liệu này, có thể tiến hành phân huỷ gasoil nặng bằng phương pháp cracking hoặc hydrocracking. Với cách này, có thể biến các cấu tử $\text{C}_{21} + \text{C}_{40}$ thành xăng ($\text{C}_5 + \text{C}_{11}$), kerosen ($\text{C}_{11} + \text{C}_{16}$), điêzen ($\text{C}_{16} + \text{C}_{20}$), như vậy, nâng cao được hiệu suất sử dụng của dầu mỏ. Các quá trình nói trên sẽ được xét kỹ ở phần thứ hai của tài liệu này.

III.6. PHÂN ĐOẠN CẶN DẦU MỎ (CẶN GUDRON)

III.6.1. Thành phần hoá học

Gudron là phần còn lại sau khi đã phân tách các phân đoạn kể trên, có nhiệt độ sôi lớn hơn 500°C , gồm các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon lớn hơn C_{41} , giới hạn cuối cùng có thể đến C_{80} .

Thành phần của phân đoạn này rất phức tạp. Có thể chia thành ba nhóm chính sau:

1. Nhóm chất dầu

Nhóm chất dầu bao gồm các hydrocacbon có phân tử lượng lớn, tập

trung nhiều các hợp chất thơm có độ ngưng tụ cao, cấu trúc hỗn hợp nhiều vòng giữa thơm và naphthen; đây là nhóm hợp chất nhẹ nhất, có tỷ trọng xấp xỉ bằng 1, hoà tan trong xăng, *n*-pentan, CS_2 ,..., nhưng không hoà tan trong cồn. Trong phân đoạn cặn, nhóm dầu chiếm khoảng 45 đến 46%.

2. Nhóm chất nhựa (còn gọi là nhóm malten)

Nhóm này ở dạng keo quánh; gồm hai nhóm thành phần, đó là các chất trung tính và các chất axit.

Các chất trung tính có màu đen hoặc nâu, nhiệt độ hoá mềm nhỏ hơn $100^{\circ}C$, tỷ trọng lớn hơn 1, dễ dàng hoà tan trong xăng, naphtha. Chất trung tính tạo cho nhựa có tính dẻo dai và tính dính kết. Hàm lượng của nó ảnh hưởng trực tiếp đến độ kéo dài của nhựa; chiếm khoảng 10 đến 15% khối lượng của cặn gudron.

Các chất axit là chất có nhóm $-COOH$, màu nâu sẫm, tỷ trọng lớn hơn 1, dễ hoà tan trong cloroform và rượu etylic, chất axit tạo cho nhựa có tính hoạt động bề mặt. Khả năng kết dính của bitum phụ thuộc vào hàm lượng chất axit có trong nhựa; nó chỉ chiếm khoảng 1% trong cặn dầu mỏ.

3. Nhóm asphanten

Nhóm asphanten là nhóm chất rắn màu đen, cấu tạo tinh thể, tỷ trọng lớn hơn 1, chứa phần lớn các hợp chất dị vòng có khả năng hoà tan mạnh trong cacbon disunfua (CS_2). Đun ở $300^{\circ}C$ không bị nóng chảy mà bị cháy thành tro.

Ngoài ba nhóm chất chính nói trên, trong cặn gudron còn có các hợp chất cơ kim của kim loại nặng, các chất cacben, cacboit rắn, giống như cốc, màu sẫm, không tan trong các dung môi thông thường, chỉ tan trong pyridin.

III.6.2. Ứng dụng của phân đoạn cặn gudron

Phân đoạn cặn gudron được sử dụng cho nhiều mục đích khác nhau như sản xuất bitum, than cốc, bồ hóng, nhiên liệu đốt lò. Trong các ứng dụng trên, sản xuất bitum là ứng dụng quan trọng nhất.

III.6.2.1. Sản xuất bitum

a. Thành phần hoá học của bitum

Bitum là hỗn hợp phức tạp của nhiều loại chất, trong đó hàm lượng các nguyên tố thu được như sau:

Cacbon	(C)	80 ÷ 87%
Hydro	(H)	10 ÷ 15%
Lưu huỳnh	(S)	2 ÷ 8%
Nitơ	(N)	0,5 ÷ 2%
Oxy	(O)	1 ÷ 5%.

Trong các nguyên tố kể trên, hàm lượng cacbon và hydro chiếm một tỷ lệ tương đối lớn. Qua đó thấy rằng nhóm dầu là bộ phận chủ yếu để tạo thành bitum.

Các chất asphanten quyết định tính rắn của bitum, có nghĩa là muốn bitum càng rắn thì phải có hàm lượng asphanten càng cao.

Các chất nhựa quyết định tính dẻo và khả năng gắn kết (tính xi măng hoá) của bitum.

Các chất dầu làm tăng khả năng chịu đựng sương gió, nắng mưa của bitum.

Một loại bitum tốt, chịu thời tiết tốt, có độ bền cao thì phải có thành phần như sau: 25% nhựa, 15 đến 18% asphanten, 52 đến 54% dầu. Tỷ lệ asphanten và nhựa khoảng 0,5 đến 0,6. Tỷ lệ nhựa và asphanten so với dầu từ 0,8 đến 0,9.

Cặn của dầu mỏ chứa nhiều parafin rắn là nguyên liệu xấu nhất trong sản xuất bitum. Bitum sẽ có độ bền thấp, tính gắn kết kém do có nhiều hydrocacbon không phân cực. Ngược lại, cặn dầu mỏ loại aromatic hoặc naphten - aromatic là nguyên liệu rất tốt để sản xuất bitum.

Các bitum có chất lượng chưa tốt có thể được biến tính để thu được chất lượng cao hơn bằng cách oxy hoá với O_2 trong không khí ở 170 đến 260°C. Trong quá trình oxy hoá, một số phần dầu sẽ chuyển sang nhựa, nhựa sẽ chuyển thành asphanten, do đó có thể thay đổi được thành phần của loại bitum không tốt.

b. Một số tính chất đặc trưng của bitum

– *Độ xuyên kim*: là đại lượng đặc trưng cho độ quánh của bitum, được tính bằng milimét chiều sâu lún xuống của kim đặt dưới một tải trọng 100 g trong thời gian 5 giây ở 25°C. Độ lún kim càng nhỏ, bitum càng quánh.

– *Độ dẫn dài*: là đại lượng đặc trưng cho tính dẻo của bitum; được tính

bằng centimét khi kéo căng một mẫu có tiết diện quy định ở 25°C với tốc độ kéo là 5 cm/ph. Độ kéo dài càng lớn thì tính dẻo của bitum càng cao.

– *Tính ổn định nhiệt.* Khi nhiệt độ thay đổi, tính cứng, tính dẻo của bitum cũng thay đổi theo. Nếu sự thay đổi này càng nhỏ thì tính ổn định nhiệt của bitum càng cao.

Tính ổn định nhiệt của bitum phụ thuộc vào thành phần hoá học của nó. Hàm lượng asphalten trong bitum tăng thì tính ổn định nhiệt của bitum cũng tăng; hàm lượng parafin tăng thì tính ổn định nhiệt giảm. Người ta đưa ra biểu thức sau đây để tính tính ổn định nhiệt của bitum:

$$T = T_M - T_C$$

T là tính ổn định nhiệt của bitum;

T_M là nhiệt độ hoá mềm của bitum (là nhiệt độ làm cho bitum chuyển từ trạng thái dẻo sang trạng thái lỏng);

T_C là nhiệt độ hoá cứng của bitum (là nhiệt độ làm cho bitum chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn).

T càng lớn, tính ổn định nhiệt càng cao.

– *Tính ổn định với thời gian:* Là khả năng của bitum chống lại tác động của môi trường xung quanh. Do ảnh hưởng của thời gian mà tính chất và thành phần của bitum thay đổi. Sự thay đổi đó gọi là sự hoá già của bitum.

Sở dĩ bitum hoá già là do sự bay hơi của các chất nhóm dầu, làm cho tính quánh của bitum tăng lên, tính dẻo giảm xuống, bitum trở nên giòn.

Tính ổn định với thời gian của các loại bitum dầu mỏ tương đối cao. Thường thì sau 10 đến 15 năm sử dụng, các tính chất của nó mới thay đổi rõ rệt.

Ngoài ra để sử dụng tốt bitum, cần phải xem xét các chỉ tiêu khác như nhiệt độ bốc cháy, sức căng bề mặt, trọng lượng riêng...

III.6.2.2. Ứng dụng của phân đoạn cận làm nhiên liệu đốt lò

Có thể sử dụng trực tiếp phân đoạn cận dầu mỏ làm nhiên liệu đốt lò. Nhiệt năng của nhiên liệu này vào khoảng 10.000 kcal/kg. Tỷ lệ giữa C và H càng thấp, nhiệt năng của dầu càng cao.

Nếu trong nhiên liệu này có hàm lượng các kim loại nặng lớn, khi cháy sẽ tạo hợp kim với sắt có nhiệt độ nóng chảy thấp, dẫn đến thủng lò.

Chương IV

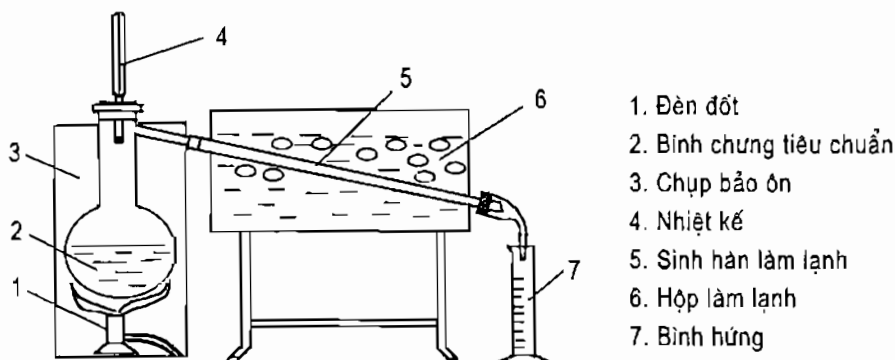
CÁC ĐẶC TRƯNG HOÁ LÝ VÀ SỰ ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG DẦU MỎ

IV.1. XÁC ĐỊNH CÁC ĐẶC TRƯNG HOÁ LÝ CỦA PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ

IV.1.1. Thành phần chưng cất phân đoạn

Thành phần cất là một trong những chỉ tiêu quan trọng cần phải xác định đối với các sản phẩm trắng như xăng, kerosen, điêzen. Theo thành phần cất phân đoạn có thể biết được các loại sản phẩm thu và khối lượng của chúng. Các phân đoạn dầu bao giờ cũng gồm rất nhiều các đơn chất khác nhau với nhiệt độ sôi thay đổi. Do vậy, đặc trưng cho tính chất bay hơi của một số phân đoạn là nhiệt độ sôi đầu ($T^{\circ}_{\text{sôi đầu}}$) và nhiệt độ kết thúc sôi ($T^{\circ}_{\text{sôi cuối}}$).

Quá trình chưng cất được thực hiện trong bộ chưng cất tiêu chuẩn Engler (hình IV.1) nên gọi là chưng cất Engler.



Hình IV.1. Sơ đồ chưng cất để xác định thành phần phân đoạn

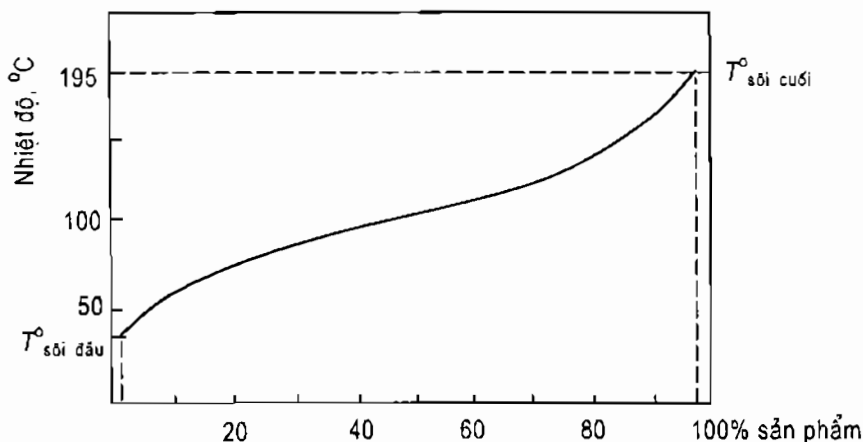
Cho 100 ml mẫu vào bình (2). Gia nhiệt từ từ (tốc độ gia nhiệt phụ thuộc loại sản phẩm cần chưng, thông thường khoảng 4 đến 5 ml sản phẩm

trong 1 phút). Khi có giọt chất lỏng đầu tiên rơi xuống bình hứng thì nhiệt độ sôi lúc đó là $T^{\circ}_{\text{sôi đầu}}$, tiếp theo đó ghi lại nhiệt độ ứng với 10, 20, 30 ..., 90% thể tích. Đến khi nào cột thủy ngân trong nhiệt kế từ cực đại tụt xuống đột ngột thì đó là $T^{\circ}_{\text{sôi cuối}}$.

Ví dụ, chưng cất một phân đoạn xăng cracking xúc tác, ta thu được các số liệu như sau:

$T^{\circ}_{\text{sôi đầu}}$	37°C
$T^{\circ}_{\text{sôi}} (10\% \text{ V})$	50
$T^{\circ}_{\text{sôi}} (30\% \text{ V})$	75
$T^{\circ}_{\text{sôi}} (50\% \text{ V})$	100
$T^{\circ}_{\text{sôi}} (70\% \text{ V})$	120
$T^{\circ}_{\text{sôi}} (90\% \text{ V})$	188
$T^{\circ}_{\text{sôi cuối}}$	195

Từ các giá trị trên, dựng được đồ thị phụ thuộc giữa % sản phẩm chưng cất được và nhiệt độ sôi (hình IV.2) gọi là đường cong chưng cất Engler.



Hình IV.2. Đường cong chưng cất Engler của một phân đoạn xăng cracking xúc tác.

Mỗi một loại nhiên liệu, được đặc trưng bởi thành phần chưng cất nhất định. Nhưng nhìn chung, nếu cùng là xăng, hoặc cùng là kerosen thì yêu cầu về khoảng nhiệt độ sôi gần như nhau.

a. Đối với xăng động cơ:

$T_{\text{sôi đầu}}^{\circ}$ không quá 35°C

$T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (10% V) không quá 70°C

$T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (50% V) không quá 140°C

$T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (90% V) không quá 190°C

$T_{\text{sôi cuối}}^{\circ}$ không quá 205°C

b. Đối với nhiên liệu phản lực:

$T_{\text{sôi đầu}}^{\circ}$ không quá 150°C

$T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (10% V) không quá 175°C

$T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (50% V) không quá 225°C

$T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (90% V) không quá 270°C

$T_{\text{sôi cuối}}^{\circ}$ không quá 280°C

c. Đối với nhiên liệu diesel:

$T_{\text{sôi đầu}}^{\circ}$ trên 150°C

$T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (50% V) không quá 290°C

$T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (90% V) không quá 370°C

Đối với nhiên liệu diesel thường chỉ quan tâm nhiều đến $T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (50% V) và $T_{\text{sôi}}^{\circ}$ (90% V).

• Thành phần cất phân đoạn của xăng động cơ có ý nghĩa rất quan trọng. Nhiệt độ sôi từ 10 đến 30% có ý nghĩa quyết định khả năng khởi động của động cơ. Khoảng nhiệt độ đó càng thấp, động cơ càng dễ khởi động khi máy nguội. Tuy nhiên nếu thấp quá dễ tạo nút hơi trong hệ thống cấp nhiên liệu, gây hao tổn nhiên liệu. Nên $T_{\text{sôi}}^{\circ}$ 10% không nên vượt quá 70°C .

• Nhiệt độ cất 50% có ý nghĩa quyết định khả năng tăng tốc của động cơ (khả năng nhanh chóng đạt được tốc độ cần thiết khi mở van tiết lưu) và quá trình đốt nóng động cơ. Nếu nhiệt độ cất 50% quá cao (ít hydrocacbon nhẹ) khi thay đổi tốc độ, lượng nhiên liệu trong máy ít, công suất giảm, điều khiển xe khó khăn. Do vậy nhiệt độ cất 50% (từ 40 đến 70%) càng thấp càng tốt vì dễ dàng tăng số vòng quay của động cơ lên mức tối đa trong thời gian ngắn nhất. Tuy vậy nếu thấp quá dễ tạo nút hơi và gây thất thoát nhiên liệu (vì vậy không nên vượt quá 140°C).

- Nhiệt độ cất 90% có ý nghĩa về mặt kinh tế. Nếu nhiệt độ cất 90% cao, xăng không bốc hơi hoàn toàn trong buồng đốt. Xăng ở trạng thái lỏng theo xylanh lọt qua xecmăng đi vào cacte chứa dầu, làm loãng dầu nhờn, giảm khả năng bôi trơn và gây mài mòn động cơ. $T^{\circ}_{sôi}$ này không quá 190°C.

- Nhiệt độ cất cuối (cặn cất) đánh giá mức độ bay hơi hoàn toàn và làm loãng dầu nhờn. Nếu nhiệt độ sôi cuối cao quá thì dầu nhờn sẽ bị rửa trôi trên thành xylanh, mài mòn piston, vì thế, $T^{\circ}_{sôi\ cuối}$ không nên quá 205°C.

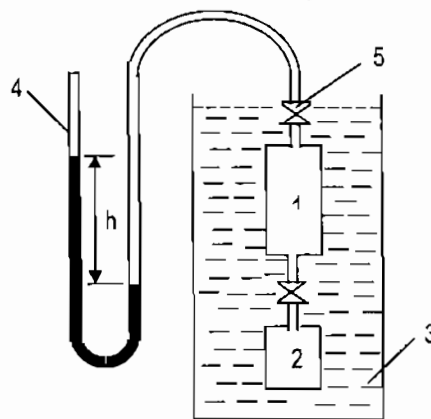
IV.1.2. Áp suất hơi bão hoà

Áp suất hơi bão hoà là một trong các tính chất vật lý quan trọng của các chất lỏng dễ bay hơi. Đây chính là áp suất hơi mà tại đó thể hơi cân bằng với thể lỏng.

Áp suất hơi bão hoà Reid là áp suất tuyệt đối ở 100°F (37,8°C) đặc trưng cho khả năng bay hơi của phân đoạn xăng. Đó là áp suất hơi của xăng đo được trong điều kiện của bom Reid ở 37,8°C. Đại lượng này càng lớn, độ bay hơi càng cao.

Áp suất hơi bão hoà được xác định trong dụng cụ tiêu chuẩn gọi là bom Reid (hình IV.3).

Cho xăng vào bình 2, nối thông với bình 1 rồi cho vào bình ổn nhiệt, sau khi ổn định nhiệt độ (37,8°C) trong 15 phút thì mở van 5 để nối toàn bộ hệ thống với áp kế thuỷ ngân. Độ chênh lệch h sẽ cho biết áp suất hơi bão hoà của xăng cần đo. Độ bốc hơi của xăng càng cao, độ chênh lệch h càng lớn.



Hình IV.3. Bom Reid

1- Buồng không khí; 2- Buồng chứa xăng; 3- Bình ổn nhiệt; 4- Áp kế thuỷ ngân; 5- Van.

Tiêu chuẩn TCVN 5690 – 92 quy định áp suất hơi bão hoà cho xăng ôtô như sau:

Nhiên liệu	Áp suất hơi bão hoà (kPa) ở 37,8°C
Mogas 83	max 70
Mogas 92	max 75
Xăng thường	max 67
Xăng cao cấp	max 67
Xăng đặc biệt	max 74

IV.1.3. Tỷ trọng

Tỷ trọng là tỷ số giữa trọng lượng riêng của một vật ở một nhiệt độ nhất định và trọng lượng riêng của một vật khác được chọn là chuẩn, xác định ở cùng vị trí. Đối với các loại sản phẩm dầu lỏng đều lấy nước cất ở nhiệt độ +4°C và áp suất 760 mmHg làm chuẩn.

Tỷ trọng của dầu mỏ, hoặc một phân đoạn dầu mỏ ở nhiệt độ t trên trọng lượng riêng của nước ở 4°C, ta có thể ghi d_4^t . Để dễ so sánh, tỷ trọng được biểu thị ở cùng một nhiệt độ. Phần lớn các nước đều lấy ở 20°C (d_4^{20}) hoặc 15,6°C (tương ứng với 60°F) so với nước ở cùng nhiệt độ. Khi ấy ta ghi $d_{15,6}^{15,6}$.

Ở một số nước còn biểu thị tỷ trọng bằng độ °API. Công thức chuyển đổi tỷ trọng sang độ °API như sau:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6}^{15,6}} - 131,5$$

Ví dụ một loại nhiên liệu điêzen có tỷ trọng $d_{15,6}^{15,6} = 0,87$, thì độ °API sẽ là:

$$\frac{141,5}{0,87} - 131,5 = 31,14$$

Tỷ trọng của sản phẩm dầu mỏ thay đổi rất nhiều khi nhiệt độ thay đổi, nhưng không phụ thuộc vào áp suất. Tuy nhiên, nếu áp suất cao thì sẽ có ảnh hưởng chút ít.

Có thể xác định tỷ trọng bằng các phương pháp như: dùng phù kế, cân

thủy tĩnh, picnomet. Phương pháp picnomet là phổ biến nhất, dùng cho bất kể loại chất lỏng nào. Phương pháp này dựa trên sự so sánh trọng lượng của dầu với nước cất trong cùng một thể tích và cùng nhiệt độ.

Có thể tính toán được tỷ trọng từ các thành phần theo công thức:

$$d = \frac{d_1 V_1 + d_2 V_2 + \dots + d_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

trong đó: d là tỷ trọng của phân đoạn dầu cần tính;
 $d_1 \dots d_n$ là tỷ trọng của các thành phần tương ứng;
 $V_1 \dots V_n$ là thể tích của các thành phần tương ứng.

IV.1.4. Độ nhớt

IV.1.4.1. Khái niệm

Độ nhớt là tính chất của một chất lỏng, được xem là ma sát nội của chất lỏng và cản trở sự chảy của chất lỏng. Nguyên nhân có độ nhớt là do ái lực cơ học giữa các hạt cấu tạo nên chất lỏng.

Độ nhớt của dầu mỏ có liên quan đến quá trình bơm vận chuyển, sự bôi trơn, sự phun nhiên liệu trong các động cơ. Độ nhớt phụ thuộc nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng, độ nhớt giảm.

IV.1.4.2. Phân loại

1. Độ nhớt động lực (η hoặc μ)

Độ nhớt động lực biểu thị cho các chất lỏng dòng không có gia tốc, được tính bằng công thức:

$$\eta = \tau.C$$

trong đó: τ là thời gian chảy của chất lỏng.

C là hằng số nhớt kế, không phụ thuộc nhiệt độ mà chỉ phụ thuộc kích thước hình học của nhớt kế.

Nếu độ nhớt lớn phải dùng mao quản có đường kính mao quản lớn; còn nếu độ nhớt của chất lỏng cần đo nhỏ, thì dùng nhớt kế có đường kính mao quản nhỏ; sao cho thời gian chảy của chất lỏng không quá 200 giây.

Độ nhớt động lực được tính bằng poazơ (P) hay centipoazơ (cP).

$$1 \text{ P} = 100 \text{ cP} = 0,1 \text{ N.s/m}^2 = 1 \text{ dyn.s/cm}^2 = 1 \text{ g/cm.s}$$

2. Độ nhớt động học (ν)

Độ nhớt động học là tỷ số giữa độ nhớt động lực học và tỷ trọng của nó (cả hai đều xác định ở cùng nhiệt độ và áp suất):

$$\nu = \frac{\eta}{d}$$

trong đó: ν là độ nhớt động học, tính bằng stôc (St) hoặc centistôc (cSt);

η là độ nhớt động lực, tính bằng poazơ (P) hoặc centipoazơ (cP);

d là tỷ trọng.

1 St = 1 cm²/s = 100 cSt; hay dùng cSt, 1 cSt = 1 mm²/s.

Xác định độ nhớt động học bằng cách đo thời gian chảy của dầu qua nhớt kế mao quản Pinkêvic.

3. Độ nhớt quy ước (độ nhớt Engler)

Độ nhớt quy ước hay độ nhớt biểu kiến, còn gọi là độ nhớt Engler; là tỷ số giữa thời gian chảy của 200 ml mẫu ở nhiệt độ thí nghiệm và 200 ml nước cất ở 20°C qua ống nhỏ trong dụng cụ đo độ nhớt:

$$^{\circ}E_{20}^t = \frac{\tau_t}{\tau_0}$$

trong đó: $^{\circ}E_{20}^t$ là độ nhớt Engler ở nhiệt độ t .

τ_t là thời gian chảy của mẫu ở nhiệt độ t .

τ_0 là thời gian chảy của nước ở 20°C.

Thường đo thời gian chảy của mẫu dầu ở nhiệt độ $t = 20^{\circ}\text{C}$.

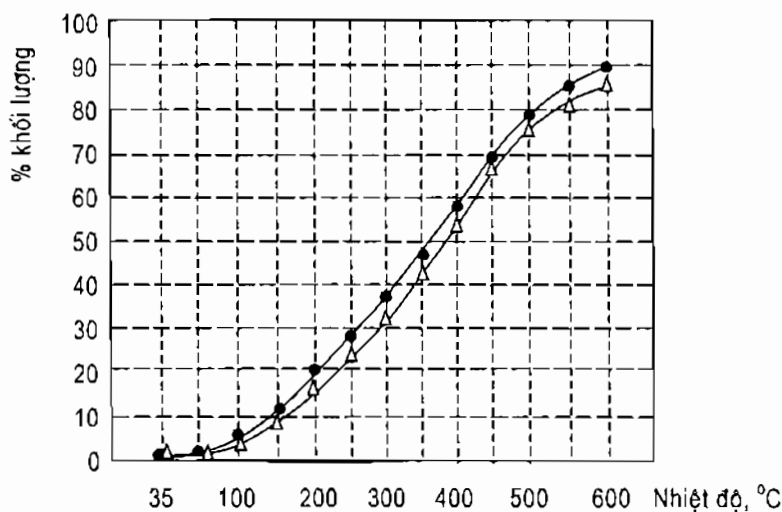
IV.1.5. Đường cong điểm sôi thực (ĐST)

Để xác định thành phần phân đoạn của dầu mỏ, thường tiến hành chưng cất trong bộ chưng cất tiêu chuẩn với các điều kiện quy định chặt chẽ. Ví dụ, số đĩa lý thuyết của cột chưng: 20 đến 22 đĩa; tỷ số hồi lưu = 5, tốc độ chưng cất lấy sản phẩm 3 đến 4 ml/ph, chưng đến 200°C tiến hành ở áp suất thường, sau đó đến 320°C, chưng cất trong chân không ($p = 1 \div 2$ mmHg).

Quá trình chưng cất như vậy sẽ cho độ phân chia cao. Sau đó dựng đồ thị quan hệ nhiệt độ sôi – phần trăm sản phẩm chưng cất so với dầu thô (% thể tích hoặc trọng lượng). Đồ thị này gọi là đường cong điểm sôi thực (ĐST).

Từ kết quả thu được xác định điểm sôi thực, có thể xác định thành phần các phân đoạn của dầu mỏ có nhiệt độ sôi đến 200°C, 300°C ... đến 485°C (hình IV.4).

Nói chung, đường cong ĐST là một đường cong quan trọng nhất của dầu mỏ. Nó cho phép đánh giá được thành phần của các phân đoạn có nhiệt độ sôi khác nhau. Ngoài ra còn giúp các nhà công nghệ xác định phương án chế biến để đạt yêu cầu về chất lượng và số lượng các phân đoạn mong muốn.



Hình IV.4. Đường cong chưng cất điểm sôi thực của dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng.

● Dầu thô Bạch Hổ; Δ Dầu thô Đại Hùng.

IV.1.6. Điểm anilin

Điểm anilin là nhiệt độ thấp nhất trong điều kiện xác định, anilin và sản phẩm tương ứng hoà tan vào nhau để tạo thành một hỗn hợp đồng nhất. Khi thành phần hoá học khác nhau thì giá trị của điểm anilin khác nhau. Hydrocacbon thơm có điểm anilin thấp hơn so với các loại hydrocacbon khác rất nhiều (vì hydrocacbon thơm dễ dàng tan trong anilin hơn). Trong cùng một loại hydrocacbon thì điểm anilin tăng lên theo trọng lượng phân tử.

Điểm anilin thông thường được xác định qua phương pháp thể tích bằng nhau giữa anilin và sản phẩm. Anilin dùng để xác định phải không có màu, vừa mới chưng cất. Chỉ dùng phần chưng cất trong khoảng 10 đến 90%.

Phương pháp điểm anilin thường được sử dụng để xác định thành phần

các hydrocacbon thơm có trong phân đoạn. Hàm lượng hydrocacbon thơm càng lớn, điểm anilin càng thấp.

IV.1.7. Nhiệt độ chớp cháy

Nhiệt độ chớp cháy là nhiệt độ tại đó, khi phân đoạn dầu mỏ được đốt nóng, hơi hydrocacbon sẽ thoát ra tạo với không khí xung quanh một hỗn hợp mà nếu đưa ngọn lửa đến gần chúng sẽ bùng cháy rồi phụt tắt như một tia chớp.

Như vậy, nhiệt độ chớp cháy có liên quan đến hàm lượng các sản phẩm nhẹ có trong phân đoạn. Dầu càng có nhiều cấu tử nhẹ, nhiệt độ chớp cháy càng thấp.

- Phân đoạn xăng: Nhiệt độ chớp cháy không quy định, thường là độ âm.
- Phân đoạn kerosen: Nhiệt độ chớp cháy từ 28 đến 60°C, thông thường 40°C.
- Phân đoạn diesel: Nhiệt độ chớp cháy cốc kín từ 35 đến 86°C, thông thường 60°C.
- Phân đoạn dầu nhớt: Nhiệt độ chớp cháy từ 130 đến 240°C.

Có hai phương pháp để đo nhiệt độ chớp cháy: Phương pháp cốc kín và phương pháp cốc hở.

Phương pháp cốc kín thường áp dụng đối với các sản phẩm dễ bay hơi như nhiên liệu phản lực, dầu hoả dân dụng, kể cả diesel.

Phương pháp cốc hở áp dụng đối với các phân đoạn không bay hơi như dầu nhờn.

Phương pháp cốc kín bao giờ cũng cho nhiệt độ chớp cháy thấp hơn so với phương pháp cốc hở.

Xác định nhiệt độ chớp cháy có ý nghĩa rất quan trọng trong việc tồn chứa và bảo quản nhiên liệu. Nếu nhiệt độ chớp cháy của nhiên liệu thấp, khi bảo quản trong bể chứa ngoài trời nắng nóng phải đề phòng có tia lửa điện ở gần để tránh cháy nổ. Đối với nhiên liệu diesel cho xe tăng, nếu nhiệt độ chớp cháy thấp, có nghĩa là hàm lượng các cấu tử nhẹ nhiều, rất nguy hiểm cho người trong đó vì xe tăng phải làm việc trong điều kiện kín hoàn toàn.

Khi xác định nhiệt độ chớp cháy của một phân đoạn nào đó, thấy nhiệt độ chớp cháy thấp khác thường, có thể nghĩ rằng trong phân đoạn đã lẫn các nhiên liệu nhẹ.

IV.1.8. Nhiệt độ đông đặc, điểm vẫn đục và điểm kết tinh

Đông đặc là một tính chất của dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ. Chúng bị mất tính linh động khi nhiệt độ hạ xuống thấp. Tính linh động mất đi là do sự tạo thành những mạng kết tinh parafin hoặc do độ nhớt tăng mạnh.

Mạng tinh thể parafin được tạo thành vì trong những sản phẩm dầu mỏ gồm hỗn hợp hydrocacbon có nhiệt độ đông đặc khác nhau. Khi làm lạnh đến một nhiệt độ nhất định, những parafin có phân tử lượng lớn kết tinh trước, những hydrocacbon có phân tử lượng nhỏ hơn sẽ chui vào khung tinh thể đó, dẫn đến sự vẫn đục trước khi đông đặc. Thông thường điểm vẫn đục lớn hơn điểm đông đặc từ 3 đến 5°C.

Sự phụ thuộc nhiệt độ đông đặc vào hàm lượng parafin được biểu diễn qua biểu thức sau:

$$T_{\text{dd}} = K_1 + K_2 \lg C$$

trong đó: C là hàm lượng parafin rắn có trong phân đoạn (% trọng lượng);
 K_1, K_2 là các hằng số.

Trong trường hợp hàm lượng parafin thấp, sự đông đặc là do khi giảm nhiệt độ, độ nhớt tăng mạnh làm cho cả khối nhiên liệu đông đặc lại.

Những đặc tính trên phụ thuộc rất nhiều yếu tố như: tỷ lệ, cấu tạo các hydrocacbon trong sản phẩm dầu mỏ, kiểu làm lạnh, độ nhớt, lượng các chất nhựa và asphalten, hàm lượng nước v.v...

Các định nghĩa:

Điểm đông đặc: là nhiệt độ cao nhất mà sản phẩm dầu lỏng đem làm lạnh trong điều kiện nhất định không còn chảy được nữa.

Điểm vẫn đục: là nhiệt độ mà khi sản phẩm đem làm lạnh trong những điều kiện nhất định, nó bắt đầu vẫn đục do một số cấu tử bắt đầu kết tinh.

Điểm kết tinh: là nhiệt độ để sản phẩm bắt đầu kết tinh có thể nhìn thấy bằng mắt thường.

IV.1.9. Nhiệt hoá hơi

Hoá hơi là một tính chất đặc trưng của các chất lỏng. Đối với các đơn chất, quá trình hoá hơi được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Ví dụ, nước sôi ở 100°C (áp suất khí quyển), nước lỏng sẽ biến thành hơi chỉ tại

hiệu suất đó. Đối với một hỗn hợp gồm nhiều chất, quá trình hoá hơi có thể thực hiện theo hai cách:

- Cố định áp suất, tăng dần nhiệt độ
- Cố định nhiệt độ, nhưng thay đổi áp suất.

Thông thường thực hiện theo cách cố định áp suất, tăng dần nhiệt độ, lúc đó các cấu tử có phân tử lượng thấp trong hỗn hợp sẽ bay hơi trước, sau đó đến các cấu tử có phân tử lượng lớn hơn, và kết thúc bằng nhiệt độ sôi cuối của hỗn hợp.

Như vậy, nhiệt hoá hơi là nhiệt lượng cần thiết để cung cấp cho đơn vị trọng lượng nhiên liệu biến thành hơi ở một nhiệt độ và áp suất nào đó. Nhiệt hoá hơi được đo bằng thứ nguyên kcal/kg; và có thể tính được theo công thức:

$$L = K \frac{T}{M}$$

trong đó: L là nhiệt hoá hơi;

T là nhiệt độ sôi trung bình của phân đoạn đầu mỏ ($^{\circ}\text{K}$);

M là trọng lượng phân tử;

K là hệ số ở áp suất thường ($K = 20 \div 22$).

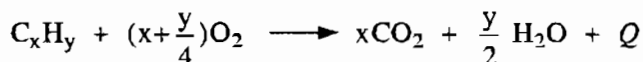
Giá trị K có thể tra được trong bảng hoặc có thể tính toán theo nhiệt độ sôi trung bình của phân đoạn:

$$K = 8,75 + 4,571 \lg T$$

trong đó T là nhiệt độ sôi trung bình của phân đoạn đầu mỏ.

IV.1.10. Nhiệt cháy

Nhiệt cháy là nhiệt lượng toả ra khi đốt cháy một lượng (thể tích hoặc trọng lượng) nhiên liệu với điều kiện là nhiệt độ của nhiên liệu trước khi đốt và sản phẩm cháy là 20°C . Nhiệt cháy là một trong những đặc tính chủ yếu của nhiên liệu. Khi đốt cháy hoàn toàn các nhiên liệu khí (ví dụ metan: CH_4), nhiên liệu lỏng (như xăng, dầu hoá, dầu mazut...) hoặc nhiên liệu rắn (như than đá) đều tạo thành CO_2 , H_2O và toả nhiệt, theo phản ứng:

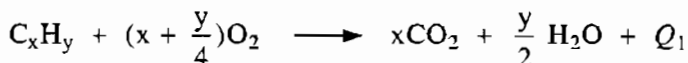


Trong trường hợp nhiên liệu chứa lưu huỳnh sẽ tạo thành SO_2 :



Nước tạo thành có thể ở thể lỏng hoặc thể hơi.

Giá trị nhiệt lượng cao (Q_{cao}) là lượng nhiệt toả ra khi nước có trong sản phẩm sau khi cháy ở dạng lỏng, $Q_{\text{cao}} = Q_1 + Q_2$:



Giá trị nhiệt lượng thấp ($Q_{\text{thấp}}$) là lượng nhiệt toả ra khi tất cả nước trong sản phẩm cháy ở trạng thái khí.

Hiệu giữa nhiệt lượng trên và nhiệt lượng dưới chính là lượng nhiệt cần thiết để nước chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi, nhiệt lượng này gọi là nhiệt hoá hơi của nước.

Nhiệt lượng được biểu thị bằng cách sau đây:

a) Trường hợp nhiên liệu khí

Nếu nhiên liệu bao gồm nhiều cấu tử, nhiệt cháy có thể tính theo công thức thực nghiệm sau đây:

$$Q_{\text{cao}} = 0,5M + 1,57.10^3 \text{ kcal/m}^3 \text{ khí } (0^\circ\text{C})$$

$$Q_{\text{thấp}} = 0,47 + 1,03.10^3 \text{ kcal/m}^3 \text{ khí } (0^\circ\text{C})$$

trong đó M là phân tử lượng trung bình.

b) Trường hợp nhiên liệu lỏng

Nhiệt cháy cao được xác định bằng phương pháp đồ thị (hình IV.5).

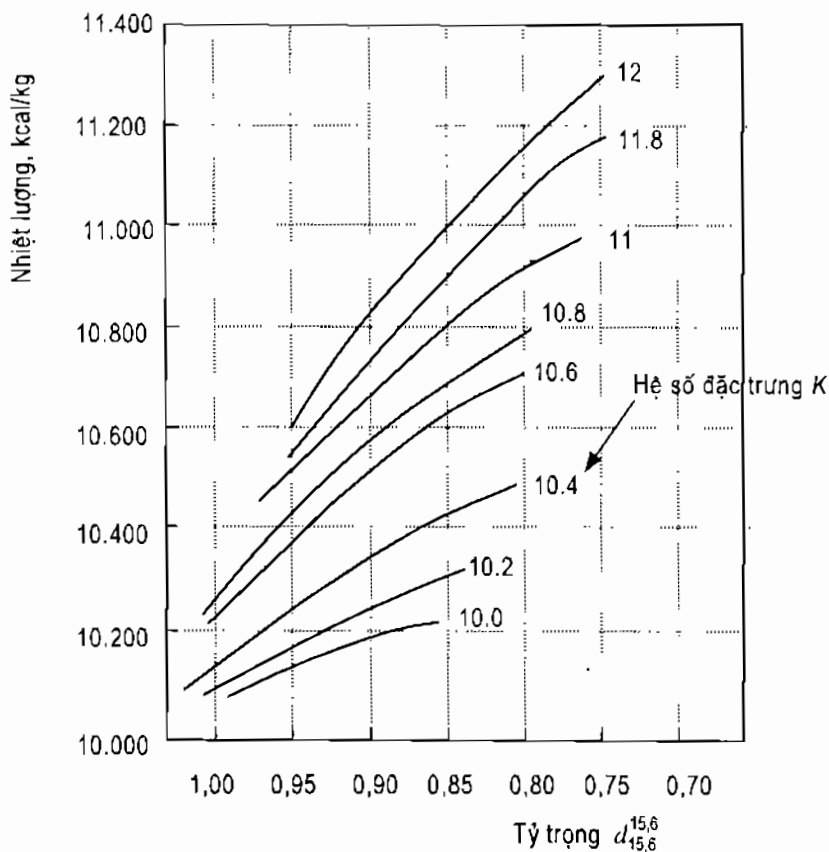
Nhiệt cháy thấp khi tính phải trừ đi lượng nhiệt do hơi nước ngưng tụ.

Khi trong nhiên liệu có lẫn lưu huỳnh, sẽ tạo khí SO_2 , SO_3 gây độc hại cho người sử dụng và gây ô nhiễm môi trường. Mặt khác, cứ 1% lưu huỳnh làm giảm đi nhiệt cháy là 85 kcal/kg nhiên liệu. Vì vậy, nếu nhiên liệu càng chứa nhiều lưu huỳnh thì nhiệt năng chung của quá trình càng giảm mạnh.

Nhiệt cháy phụ thuộc vào loại hydrocacbon, và giảm theo dãy sau:



Nhiệt cháy của nhiên liệu lỏng khoảng 10.000 đến 11.300 kcal/kg.



Hình IV.5. Đồ thị dùng để xác định giá trị nhiệt cháy cao của nhiên liệu lỏng

IV.1.11. Hàm nhiệt

Hàm nhiệt là toàn bộ nhiệt lượng chứa trong một hydrocacbon riêng lẻ, hoặc trong phân đoạn dầu mỏ, ở một trạng thái xác định, thường là trạng thái tiêu chuẩn (0°C , 1 at). Hàm nhiệt được tính bằng kcal/kg.

Ví dụ, hàm nhiệt của *n*-hexan ở 100°C và 1 at, bao gồm:

- Nhiệt lượng cần thiết để đun nóng 1 kg hexan từ 0°C lên $68,7^{\circ}\text{C}$ (là nhiệt độ sôi của nó);
- Nhiệt hoá hơi của hexan ở $68,7^{\circ}\text{C}$;
- Nhiệt đun nóng 1 kg hơi hexan từ $68,7^{\circ}\text{C}$ lên 100°C .

- Hàm nhiệt của phân đoạn dầu mỏ ở trạng thái lỏng được tính gần đúng theo công thức:

$$H_L = \frac{1}{\sqrt{d_{15,6}^{15,6}}} \times (0,403t + 0,000405t^2)$$

trong đó: H_L là hàm nhiệt của phân đoạn lỏng ở nhiệt độ t , kcal/kg;

$d_{15,6}^{15,6}$ là tỷ trọng của phân đoạn;

t là nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$).

- Hàm nhiệt của phân đoạn dầu mỏ ở trạng thái hơi có thể tính theo công thức:

$$H_h = (50,2 + 0,109t + 0,00014t^2) \times (4 - d_{15,6}^{15,6} - 73,8)$$

trong đó: H_h là hàm nhiệt của phân đoạn ở trạng thái hơi, kcal/kg;

$d_{15,6}^{15,6}$ là tỷ trọng của phân đoạn lỏng;

t là nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$).

IV.1.12. Nhiệt dung

Nhiệt dung là lượng nhiệt cần thiết để cung cấp cho một đơn vị trọng lượng nhiên liệu tăng lên 1°C , nhiệt dung được đo bằng kcal/kg. $^{\circ}\text{C}$.

Nhiệt dung của phân đoạn dầu mỏ phụ thuộc vào tỷ trọng và nhiệt độ. Tỷ trọng của phân đoạn càng lớn, nhiệt dung càng bé.

- Có thể tính nhiệt dung của phân đoạn dầu mỏ ở pha lỏng theo công thức sau:

$$C_t = \frac{1}{\sqrt{d_{15,6}^{15,6}}} \times (0,403 + 0,0008t)$$

trong đó:

C_t là nhiệt dung của phân đoạn dầu mỏ ở nhiệt độ t , kcal/kg. $^{\circ}\text{C}$;

$d_{15,6}^{15,6}$ là tỷ trọng của phân đoạn dầu mỏ;

t là nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$).

Chính xác hơn, phải tính đến ảnh hưởng của thành phần hoá học của phân đoạn (biểu thị qua hệ số đặc trưng K). nên có thể dùng công thức khác như sau:

$$C_1 = 0,7072 - 0,318 \times d_{15,6}^{15,6} + t(0,00147 - 0,00055 \times d_{15,6}^{15,6}) \times (0,067K + 0,35)$$

trong đó K là hệ số đặc trưng của phân đoạn.

- Nhiệt dung của phân đoạn dầu mỏ ở pha hơi ở áp suất thường được tính như sau:

$$C_p = \frac{4,0 - d_{15,6}^{15,6}}{6450} \times (1,8 t + 702) \times (0,146 K - 0,41)$$

trong đó: $d_{15,6}^{15,6}$ là tỷ trọng của phân đoạn dầu mỏ ở pha lỏng;

t là nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$);

K là hệ số đặc trưng của phân đoạn.

- Nhiệt dung mang tính chất cộng tính:

$$C = C_1 m_1 + C_2 m_2 + \dots + C_n m_n$$

trong đó: C_1, C_2, C_n là nhiệt dung của các cấu tử tương ứng;

m_1, m_2, m_n là hàm lượng (% TL) của các cấu tử tương ứng.

IV.1.13. Hàm lượng nước trong các phân đoạn dầu mỏ

Nhìn chung, nước không hoà tan trong dầu mỏ hoặc các phân đoạn của dầu mỏ. Nhưng khi tăng nhiệt độ, độ hoà tan của nước trong dầu có thể tăng lên (hình IV.6).

Sự có mặt của nước trong một số phân đoạn dầu gây nguy hiểm cho quá trình sử dụng, chẳng hạn:

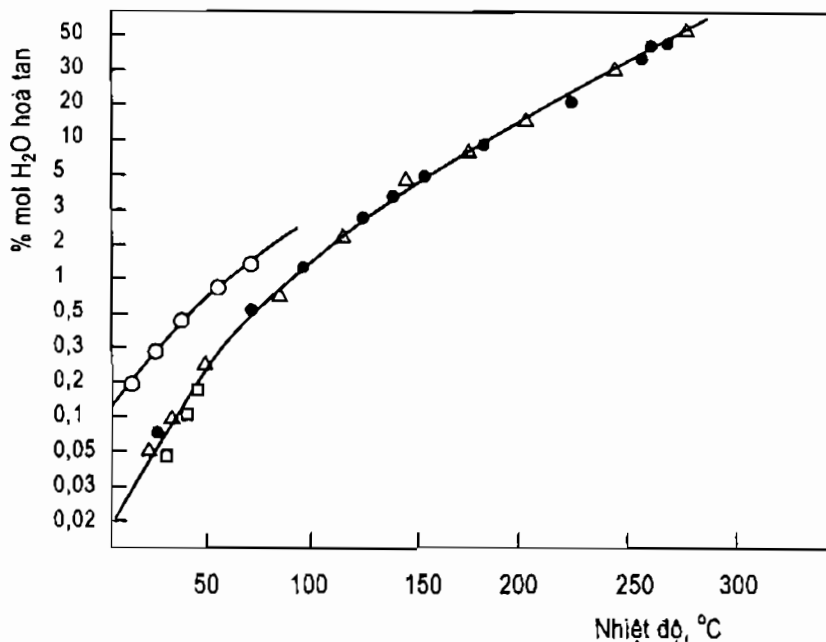
Nếu trong dầu biến thế có nước sẽ làm giảm độ cách điện, có thể dẫn đến nổ trạm biến thế.

Trong nhiên liệu phân lực có nước sẽ gây nguy hiểm vì khi máy bay làm việc ở độ cao lớn, nhiệt độ hạ rất thấp (có khi đến -50°C), lượng nước có trong nhiên liệu sẽ tạo thành các tinh thể nước đá làm tắc vòi phun, gây gián đoạn cung cấp nhiên liệu.

Trong sản xuất LPG, khi dẫn nở sẽ hạ nhiệt độ, nước sẽ tạo thành các tinh thể nhỏ gây tắc van giảm áp.

Trong nhiên liệu nhẹ như xăng, dầu hoả, nhiên liệu phản lực, nước ở dạng tự do, dễ quan sát bằng mắt thường. Trong các sản phẩm dầu mỏ nặng, nước ở dạng hoà tan hoặc tạo nhũ tương. Nhìn chung, nước tồn tại gây tác hại xấu đến chất lượng sản phẩm dầu mỏ.

Do vậy cần phải tách nước ra khỏi các phân đoạn sao cho hàm lượng nước càng nhỏ càng tốt.



Hình IV.6. Độ hoà tan của nước trong các phân đoạn dầu mỏ.

○ Benzen □ Xăng △ Kerosen ● Dầu nhờn

IV.1.14. Trị số octan

Trị số octan là đại lượng đặc trưng cho khả năng chống kích nổ của nhiên liệu. Có hai phương pháp để xác định trị số octan, đó là phương pháp nghiên cứu (RON) và phương pháp mô tơ (MON).

Bản chất của các phương pháp này là so sánh độ bền chống kích nổ của nhiên liệu thí nghiệm và nhiên liệu tiêu chuẩn, biểu thị bằng trị số octan. Độ bền chống kích nổ của *izo*-octan qui ước bằng 100 và của *n*-heptan bằng 0.

Các điều kiện để tiến hành đo trị số octan theo phương pháp nghiên cứu và phương pháp mô tơ được ghi ở bảng IV.1.

Cả hai phương pháp xác định trị số octan nói trên đều có chung nguyên tắc là cho động cơ chạy trong điều kiện tiêu chuẩn với mẫu xăng cần đo, cho tăng tỷ số nén đến khi xảy ra cháy kích nổ và so với mẫu chuẩn có tỷ lệ *iso*-octan / *n*-heptan xác định. Nếu mẫu cần đo bị kích nổ ở cùng giới hạn nén trên thì % thể tích *iso*-octan trong mẫu chuẩn chính là trị số octan của mẫu xăng cần đo. Ví dụ trị số octan của một loại xăng nào đó bằng 83, có nghĩa là xăng đó có khả năng chống kích nổ tương đương với hỗn hợp chuẩn gồm 83% thể tích là *iso*-octan và 17% thể tích là *n*-heptan.

Bảng IV.1. Các điều kiện để đo trị số octan

Các thông số của thí nghiệm	Phương pháp nghiên cứu (RON)	Phương pháp mô tả (MON)
– Số vòng quay của động cơ thử nghiệm (vòng/ph)	600 ± 6	900 ± 9
– Nhiệt độ sấy nóng không khí, °C	52 ± 1	50 ± 5
– Nhiệt độ hỗn hợp nhiên liệu - không khí, °C	–	149 ± 1
– Góc đánh lửa sớm (góc đánh lửa trước khi đến điểm chết trên), độ	13	điều chỉnh tự động từ 15 ÷ 26
– Nhiệt độ chất lỏng làm mát xylanh, °C	100 ± 2	100 ± 2
– Độ ẩm tuyệt đối của không khí dẫn vào động cơ, g H ₂ O/ 1 kg không khí khô	3,5 ÷ 7,0	3,5 ÷ 7,0

Trị số octan theo hai phương pháp RON và MON đối với nhiên liệu chuẩn không thay đổi (vì vẫn qui ước trong thang đo từ 0 đến 100, trong đó: *iso*-octan bằng 100 và *n*-heptan bằng 0). Nhưng đối với các hydrocacbon khác nhau thì trị số octan theo phương pháp RON thường cao hơn MON (xem bảng III.8).

Sự sai khác của hai phương pháp đo ở trên chủ yếu là do tốc độ quay khác nhau của động cơ. RON dùng cho các động cơ có tải trọng và tốc độ trung bình, phản ánh đúng hơn tính chống kích nổ của xăng khi động cơ có vận tốc và tải trọng thay đổi. MON dùng cho các loại động cơ có tốc độ và tải trọng lớn, phản ánh đúng hơn tính chống kích nổ của xăng khi động cơ có tải trọng và vận tốc ít thay đổi.

Bảng IV.2. Trị số octan và thành phần hỗn hợp chuẩn tương ứng

Trị số octan của hỗn hợp chuẩn	Thể tích các hợp phần, %			
	Hỗn hợp 1 40% <i>izo</i> -octan và 60% <i>n</i> -heptan	Hỗn hợp 2 60% <i>izo</i> -octan và 40% <i>n</i> -heptan	Hỗn hợp 3 80% <i>izo</i> -octan và 20% <i>n</i> -heptan	<i>izo</i> -octan chuẩn 4
40	100	0	0	0
44	80	20	0	0
48	60	40	0	0
52	40	60	0	0
54	30	70	0	0
58	10	90	0	0
62	0	90	10	0
66	0	70	30	0
70	0	50	50	0
72	0	40	60	0
74	0	30	70	0
76	0	20	80	0
78	0	10	90	0
80	0	0	100	0
82	0	0	90	10
84	0	0	80	20
86	0	0	70	30
88	0	0	60	40
90	0	0	50	50
92	0	0	40	60
94	0	0	30	70
96	0	0	20	80
98	0	0	10	90
100	0	0	0	100

Sự chênh lệch giữa RON và MON gọi là độ nhạy, thông thường độ nhạy thay đổi từ 8 đến 10 đơn vị. Đối với xăng tốt, độ nhạy không được quá 10 đơn vị octan và càng nhỏ càng tốt. Độ nhạy phản ánh tính thay đổi của nhiên liệu phụ thuộc vào động cơ.

Để xác định khả năng chống kích nổ của các loại xăng khác nhau, hoặc từng hydrocacbon riêng rẽ, phải tiến hành so sánh tính chất cháy bị kích nổ của chúng với hai loại hydrocacbon chuẩn nói trên trong động cơ một xy lanh tiêu chuẩn với các điều kiện qui định.

Để đo trị số octan, ngoài *izo-octan* làm chuẩn, người ta phải chuẩn bị hỗn hợp chuẩn trung gian, đó là:

40% *izo-octan* và 60% *n-heptan*

60% *izo-octan* và 40% *n-heptan*

80% *izo-octan* và 20% *n-heptan*

Từ các hỗn hợp này và *izo-octan* chuẩn, nhận được hỗn hợp có trị số octan từ 40 đến 100 (bảng IV.2).

Bằng cách xác định thời điểm khi nhiên liệu thử nghiệm bị cháy kích nổ rồi so sánh với nhiên liệu chuẩn, có thể tìm ra được trị số octan tương ứng của nhiên liệu cần xác định. Ví dụ, để có trị số octan của một hỗn hợp chuẩn bằng 44, cần phải lấy 80% hỗn hợp 1 và 20% hỗn hợp 2.

IV.2. ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG CỦA DẦU MỎ

Để xác định giá trị của dầu thô trên thị trường, đồng thời định hướng cho các quá trình sử dụng, chế biến, tính toán công suất thiết bị cho nhà máy lọc dầu, việc phân tích, xác định các chỉ tiêu của dầu thô là rất cần thiết. Có rất nhiều đặc tính quan trọng, trong phần này chỉ đưa ra các tính chất tiêu biểu nhất, liên quan đến sử dụng và quá trình công nghệ chế biến chúng.

IV.2.1. Thành phần hydrocacbon trong dầu mỏ

Hydrocacbon là thành phần quan trọng nhất của dầu thô, trong dầu chúng chiếm từ 60 đến 90% trọng lượng. Dầu chứa càng nhiều hydrocacbon thì càng có giá trị kinh tế cao. Phụ thuộc vào hàm lượng của từng loại: parafin, naphten, aromat mà có thể sản xuất được các sản phẩm nhiên liệu có chất lượng khác nhau. Dầu chứa naphten, aromat sẽ cho phép sản xuất xăng có trị số octan cao. Dầu chứa nhiều *n-parafin* sẽ là nguồn tạo ra nhiên liệu

điêzen có chất lượng tốt, nhưng nếu hàm lượng parafin rắn cao quá sẽ làm tăng điểm đông đặc của dầu, gây khó khăn cho quá trình vận chuyển, bốc rót, phải áp dụng các biện pháp để hạ điểm đông, gây tốn kém. Dầu trung gian naphteno-parafinic sẽ là nguyên liệu tốt để sản xuất ra dầu nhờn có chỉ số độ nhớt cao.

Khi khai thác được dầu thô, nhất thiết phải xác định hàm lượng và đặc tính của các loại hydrocacbon có trong dầu. Có nhiều phương pháp để xác định chúng, nhưng phổ biến là phương pháp hoá lý như sắc ký khí, phổ hồng ngoại (IR) và tử ngoại (UV). Tác giả J. Brande, một chuyên gia về hoá dầu của Công ty tiêu chuẩn sản phẩm dầu mỏ Mỹ (UOP) đã đưa ra các công thức bán thực nghiệm, áp dụng để xác định hàm lượng C_P , C_N , C_A trong dầu thô dựa vào độ hấp thụ của chúng trong phổ hồng ngoại. Các công thức đó như sau:

$$1. C_A = 1,2 + 9,8.\epsilon (1600 \text{ cm}^{-1})$$

$$2. C_A = 3,0 + 7,1.\epsilon (813 \text{ cm}^{-1})$$

Giới hạn $C_A = 60\%$

$$3. C_A = 36,2 + 6,6.\epsilon (720 \text{ cm}^{-1}) - 5,9.\epsilon (1600 \text{ cm}^{-1})$$

Giới hạn $C_A \leq 10\%$

$$4. C_P = 29,9 + 6,6.\epsilon (720 \text{ cm}^{-1})$$

Giới hạn $C_A = 10 \div 25\%$; $C_P = 40 \div 70\%$

$$5. C_N = 240 \lg \lg [100.\epsilon (970 \text{ cm}^{-1})] - 25,5$$

Công thức (5) ít được sử dụng vì bước sóng trong vùng 970 cm^{-1} rất yếu và không ổn định. Vì vậy, có thể tính hàm lượng C_N theo công thức (6).

$$6. C_N = 100 - (C_P + C_A)$$

Ở đây ϵ biểu thị mật độ quang học ở vùng có độ dày của cuvet là 1 mm.

$$\epsilon = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{d}$$

d – độ dày cuvet, 1 mm;

I_0 – cường độ tia sáng đơn sắc truyền vào lớp vật chất;

I – cường độ tia sáng đơn sắc lọt ra từ lớp vật chất.

$\lg \frac{I_0}{I}$ còn gọi là độ hấp thụ và ký hiệu là D_0 . Bằng phổ IR ta xác định

được D_0 , thay vào công thức sẽ tính được C_A , C_N , C_P tương ứng.

IV.2.2. Tỷ trọng

Dựa vào tỷ trọng có thể sơ bộ đánh giá dầu mỏ thuộc loại nặng hay nhẹ, mức độ biến chất thấp hay cao. Theo tỷ trọng, phổ biến người ta chia dầu thành ba cấp:

Dầu nhẹ	$d_4^{15} < 0,830$
Dầu trung bình	$d_4^{15} = 0,830 \div 0,884$
Dầu nặng	$d_4^{15} > 0,884$

Dầu thô càng nhẹ, hiệu suất và chất lượng các “sản phẩm trắng” thu được khi chưng cất càng cao; dầu càng chứa ít S, càng mang nhiều đặc tính parafinic hoặc trung gian naphteno-parafinic. Dầu càng nặng thì chứa càng nhiều các chất dị nguyên tố, các chất nhựa và asphalten, không thuận lợi để sản xuất các sản phẩm nhiên liệu và dầu nhờn, nhưng lại là nguyên liệu tốt để sản xuất bitum nhựa đường và cốc.

IV.2.3. Hệ số đặc trưng K

Hệ số này cho biết dầu mỏ mang đặc tính của loại hydrocarbon nào là chủ yếu. Hệ số K dao động trong khoảng từ $10 \div 13$, trong đó:

Họ dầu parafinic	$K = 13 \div 12,5$
Họ dầu naphtenic	$K = 11,45 \div 10,5$
Họ dầu aromatic	$K = 10,5 \div 10$

Các họ dầu trung gian có giá trị K nằm giữa các số trên. Biết được họ dầu thô là loại gì sẽ có hướng sử dụng hợp lý. Chẳng hạn, một loại dầu thô có $K = 12$, dầu đó sẽ thuộc họ trung gian naphteno-parafinic, nó cho hiệu suất và chất lượng của xăng, kerosen, gasoil cao. Dầu nhờn gốc sản xuất từ dầu thô này sẽ có chỉ số độ nhớt cao song chất lượng bitum thu được từ cặn dầu đó sẽ không tốt.

IV.2.4. Hàm lượng các hợp chất chứa các nguyên tố dị thể

IV.2.4.1. Các chất chứa lưu huỳnh

Lưu huỳnh là tạp chất chủ yếu có trong dầu thô. Chúng tồn tại ở nhiều dạng: mercaptan, sunfua, disunfua, H_2S , S. Căn cứ vào hàm lượng lưu huỳnh, người ta chia dầu mỏ ra làm ba loại:

- Dầu mỏ ít lưu huỳnh $S < 0,5\%$

- Dầu mỏ có lưu huỳnh $S = 0,51 \div 2,0\%$
- Dầu mỏ nhiều lưu huỳnh $S > 2\%$

Dầu mỏ chứa nhiều lưu huỳnh thì khi chế biến thành các sản phẩm nhiên liệu hoặc phi nhiên liệu, hàm lượng của nó cũng nhiều lên tương ứng. Lưu huỳnh là chất gây nhiều tác hại: Khi đốt cháy tạo SO_2 , SO_3 , gây độc hại và ăn mòn đường ống, thiết bị. Mặt khác, khi đưa dầu thô đi chế biến hoá học, lưu huỳnh sẽ là nguyên nhân làm ngộ độc xúc tác, làm giảm hiệu suất và chất lượng sản phẩm. Vì vậy tùy theo yêu cầu của các loại nhiên liệu và nguyên liệu cho quá trình chế biến xúc tác mà cần khống chế sao cho hàm lượng S trong giới hạn cho phép. Các giới hạn đã được trình bày ở phần trên.

IV.2.4.2. Hàm lượng nitơ trong dầu

Các chất chứa nitơ trong dầu thường ít hơn so với lưu huỳnh. Chúng thường có tính bazơ nên có ảnh hưởng lớn đến quá trình lọc dầu trên xúc tác axit (quá trình cracking, reforming, alkyl hoá...), nó là nguyên nhân gây nên mất hoạt tính xúc tác và gây tạo cặn trong động cơ. Mặt khác, do nitơ có tính nhuộm màu mạnh nên nó làm cho các sản phẩm trắng bị biến màu, ví dụ kerosen khi có mặt nitơ sẽ ngả sang màu vàng chanh, gây tâm lý bất an cho người sử dụng.

IV.2.4.3. Các chất nhựa và asphalten

Dầu mỏ có nhiều nhựa và asphalten thì trong sản phẩm (nhất là diesel, dầu nhớt, cặn) càng có nhiều chất đó. Nói chung, nhựa và asphalten là những chất có hại. Nếu trong các sản phẩm nhiên liệu có nhựa và asphalten thì khả năng cháy sẽ không hoàn toàn, tạo cặn và tàn, làm tắc vòi phun của động cơ. Nhựa thường là những chất dễ bị oxy hoá, sẽ làm giảm tính ổn định của các sản phẩm dầu mỏ. Tuy nhiên dầu thô chứa nhiều nhựa và asphalten thì cặn gudron của nó sẽ là nguyên liệu tốt để sản xuất bitum, sản xuất cốc. Đối với loại dầu nặng naphteno-aromatic, hiệu suất bitum thu được là cao nhất. Tỷ lệ asphalten / nhựa hoặc asphalten / (asphalten + nhựa) cao thì chất lượng bitum thu được đều tốt. Phần cặn gudron của dầu thô Việt Nam có tổng hàm lượng nhựa và asphalten rất thấp (14,83%) nên không thể sử dụng để sản xuất bitum.

IV.2.5. Độ nhớt

Dựa vào độ nhớt của dầu mỏ có thể tính toán được các quá trình bơm

vận chuyển. Dầu có độ nhớt càng cao thì càng khó vận chuyển bằng đường ống. Để vận chuyển được phải tiêu hao năng lượng, như vậy chi phí sẽ tăng lên. Nói chung, dầu mang đặc tính parafinic có độ nhớt thấp hơn so với dầu nặng (naphteno-aromatic). Đối với phân đoạn dầu mỏ, chẳng hạn như diesel, độ nhớt phải có giá trị đảm bảo cho quá trình phun nhiên liệu trong động cơ được thuận tiện (từ 3,5 đến 6 cSt ở 20°C). Với dầu nhờn, độ nhớt là một chỉ tiêu gần như quan trọng nhất nhằm đảm bảo cho quá trình bôi trơn được tốt. Sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ phản ánh tính chất nhớt - nhiệt của một loại dầu. Sự thay đổi này càng ít càng tốt.

IV.2.6. Nhiệt độ đông đặc

Nhiệt độ đông đặc phản ánh tính linh động của dầu ở nhiệt độ thấp. Nếu nhiệt độ đông đặc của một loại dầu nào đó cao thì sẽ rất khó khăn cho quá trình vận chuyển, bơm rót, phải tiến hành các biện pháp để giảm nhiệt độ đông đặc như: gia nhiệt, dùng phụ gia gây tốn kém. Điều này gây ảnh hưởng tới giá thành dầu thô.

Có hai nguyên nhân dẫn đến tăng điểm đông đặc, đó là: dầu có độ nhớt lớn và dầu có nhiều *n*-parafin rắn. Trong đó nguyên nhân thứ hai là chủ yếu. Ví dụ dầu Bạch Hổ có nhiều *n*-parafin rắn nên nhiệt độ đông đặc là +33°C.

IV.2.7. Nhiệt độ chớp cháy

Nhiệt độ chớp cháy phản ánh hàm lượng các hydrocacbon nhẹ có trong dầu và cho biết tính nguy hiểm đối với hiện tượng cháy nổ khi bảo quản vận chuyển. Nhiệt độ chớp cháy càng thấp, càng gần với nhiệt độ của môi trường thì càng phải thận trọng khi bảo quản, bốc rót. Phải có các biện pháp để phòng để giảm tới đa hiện tượng cháy nổ.

Ví dụ, xăng có nhiệt độ chớp cháy quá thấp (độ âm) nên để bảo đảm an toàn cho các bồn bể chứa xăng, người ta thường sơn nhũ trắng để phản xạ nhiệt, tưới mát bể, hoặc xây bể ngầm.

IV.2.8. Hàm lượng cốc conradson (cặn cacbon, độ cốc hoá)

Độ cốc hoá conradson là đại lượng đặc trưng cho khả năng tạo cốc của phân cặn dầu mỏ. Đại lượng này càng cao thì hiệu suất cốc thu được càng cao. Mặt khác, hàm lượng cốc conradson cao còn có nghĩa là hàm lượng

nhựa và asphalten trong dầu mỏ sẽ cao, và có thể sử dụng cặn dầu mỏ loại này để sản xuất bitum nhựa đường với hiệu suất và chất lượng tốt.

Cặn cacbon được xác định bằng cách làm bốc hơi và sau đó phân huỷ sản phẩm dầu mỏ. Như vậy, cặn cacbon chính là sản phẩm cháy của dầu trong điều kiện thiếu không khí. Chỉ tiêu này thường xác định đối với nhiên liệu DO, dầu FO, dầu nhớt.

Dầu thô Việt Nam là dầu parafinic, chỉ số cốc conradson của phân đoạn cặn gudron rất thấp (3,44%), vậy không thể sử dụng phân đoạn cặn này làm nguyên liệu cho quá trình cốc hoá.

IV.2.9. Kim loại nặng có trong dầu

Trong dầu mỏ thường có nhiều kim loại ở mức vi lượng như V, Ni, Na, Co, Pb, Ti, Mg, Mn... trong đó chủ yếu hai nguyên tố vanadi và niken. Hàm lượng các kim loại trong dầu phản ánh mức độ ảnh hưởng của chúng khi sử dụng các phân đoạn làm nhiên liệu hoặc nguyên liệu cho các quá trình chế biến xúc tác. Ví dụ, nếu trong nhiên liệu đốt lò (FO) chứa nhiều V, Ni, các kim loại này sẽ gây thủng lò do tạo thành các hợp kim với sắt có nhiệt độ nóng chảy thấp; còn trong phản ứng reforming xúc tác, Pb, As sẽ làm xúc tác mất hoạt tính nhanh chóng; do vậy cần phải xử lý để hàm lượng các kim loại đạt giới hạn cho phép.

Hàm lượng các kim loại nặng như V, Ni trong dầu thô được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, dựa vào bước sóng hấp thụ của các nguyên tố đó trong phổ (gọi là độ hấp thụ), suy ra được nồng độ của chúng, sau đó tính toán theo công thức:

$$M = \frac{C \cdot V}{G}$$

trong đó: M là hàm lượng của V hoặc Ni, (ppm);
 C là nồng độ của V, Ni, ($\mu\text{g/l}$);
 V là thể tích dung dịch pha loãng;
 G là lượng mẫu.

Ngoài kim loại nặng, tổng hàm lượng kim loại nói chung còn được đánh giá qua độ tro. Khi đốt cháy các sản phẩm dầu nặng, kim loại có trong đó sẽ chuyển sang dạng oxit đó là phần không cháy; ví dụ như CaO, MgO, Fe_2O_3 , ZnO... Dầu càng chứa nhiều kim loại, độ tro càng lớn.

Đối với dầu thô Việt Nam, hàm lượng trung bình của V và Ni so với dầu thô thế giới là rất thấp, ngay cả trong phần cặn gudron, lượng V cũng chỉ là 0,46 ppm, còn Ni là 10,503 ppm, do vậy dầu Việt Nam rất sạch, có thể sử dụng trực tiếp cả phần cặn để thực hiện quá trình cracking xúc tác cặn (RFCC).

IV.2.10. Tiềm lượng các phân đoạn có nhiệt độ sôi khác nhau

Dựa vào tiềm lượng các phân đoạn có nhiệt độ sôi khác nhau ta có thể đánh giá được khả năng sản xuất các sản phẩm nhiên liệu và phi nhiên liệu từ dầu thô. Nếu tiềm lượng phân đoạn đến 200°C cao, có nghĩa là phần nhẹ trong dầu mỏ nhiều, thì loại dầu đó sẽ cho phép sản xuất xăng có hiệu suất cao. Tiềm lượng các phân đoạn đến 350°C cao, cho phép đánh giá hiệu suất các “sản phẩm trắng” cao. Ví dụ dầu mỏ có tiềm lượng phân đoạn đến 350°C ở mức trên 35% là rất tốt để sản xuất nhiên liệu cho động cơ. Còn nếu dầu mỏ có tiềm lượng phân đoạn đó ít hơn 30% sẽ là loại dầu ít thích hợp để sản xuất các loại nhiên liệu này. Phần có khoảng sôi từ 350 đến 500°C hoặc cao hơn cho phép đánh giá hiệu suất và chất lượng dầu nhờn thu được bằng phương pháp chưng cất hoặc chế biến.

Tóm lại, để đánh giá, xếp loại dầu thô, ta cần phải xem xét mọi khía cạnh các đặc trưng vật lý, chỉ tiêu chất lượng, trong đó 10 chỉ tiêu vừa trình bày là quan trọng hơn cả. Từ các số liệu phân tích được, cộng với sự hiểu biết của nhà công nghệ, có thể đưa ra phương án sử dụng dầu mỏ và các phân đoạn sao cho có hiệu quả nhất, hoặc thiết lập được chế độ tối ưu cho các quá trình chế biến dầu.

PHẦN THỨ HAI

CÁC QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN DẦU THÔ

Chương V

QUÁ TRÌNH CRACKING

Cracking là quá trình bẻ gãy mạch cacbon - cacbon của hydrocacbon. Trong công nghệ dầu mỏ, quá trình này được ứng dụng để biến đổi các phân đoạn nặng thành các sản phẩm nhẹ, tương ứng với khoảng sôi của các sản phẩm trắng như xăng, kerosen, diesel. Có thể thực hiện phản ứng dưới tác dụng của nhiệt độ (cracking nhiệt) và xúc tác (cracking xúc tác). Trong hai phương pháp đó, cracking xúc tác tỏ ra rất ưu việt vì phản ứng có tính chọn lọc cao, tạo ra nhiều cấu tử có trị số octan cao trong xăng. Lượng dầu mỏ được chế biến bằng cracking xúc tác chiếm một tỷ lệ tương đối lớn (khoảng 50%), ngày càng phát triển về số lượng, chất lượng và cải tiến công nghệ. Có thể xem như cracking xúc tác là một quá trình chủ yếu để sản xuất xăng động cơ thông dụng.

Tuy nhiên, cracking nhiệt cũng có những điểm ưu của nó, chẳng hạn như có thể chế biến các phần cặn rất nặng của dầu mỏ mà cracking xúc tác không thực hiện được.

V.1. CRACKING NHIỆT

V.1.1. Khái niệm

Cracking nhiệt là quá trình phân huỷ dưới tác dụng của nhiệt, thực hiện ở điều kiện nhiệt độ khoảng 470 đến 540°C, áp suất 20 đến 70 at. Mục tiêu của quá trình nhằm thu hồi xăng từ phần nặng, thu một số olefin sử dụng trong công nghiệp tổng hợp hoá dầu. Đây là một quá trình có thể sử dụng nguyên liệu từ phần gasoil đến cặn nặng của dầu, phổ biến hay sử dụng là cặn mazut. Sản phẩm thu được bao gồm khí chứa nhiều olefin và xăng.

V.1.2. Xăng cracking nhiệt

Xăng cracking nhiệt có thành phần khác với xăng chưng cất trực tiếp (bảng V.1).

Bảng V.1. Thành phần của một số loại xăng (% trọng lượng)

Loại xăng	Olefin	Aren	Naphten	Parafin
1. Xăng chưng cất trực tiếp (vùng Tacta)		12	26	62
2. Xăng cracking nhiệt từ mazut	25 - 35	12 - 17	5 - 8	40 - 45
3. Xăng cracking nhiệt từ gasoil	40 - 45	18 - 20	15 - 20	20 - 25
4. Xăng reforming nhiệt	19 - 20	14 - 16	27 - 32	33 - 37

Từ bảng trên có thể thấy rằng, trong xăng chưng cất trực tiếp, hàm lượng parafin là chủ yếu, còn trong xăng cracking nhiệt có nhiều olefin, trong đó olefin có một nối đôi hoặc aren có nhánh olefin (styren) chiếm đa phần. Do vậy, xăng cracking nhiệt có trị số octan cao hơn ($60 \div 68$) so với xăng chưng cất trực tiếp ($30 \div 60$). Tuy nhiên trị số octan của xăng cracking nhiệt vẫn chưa đảm bảo yêu cầu chất lượng của xăng thông dụng (xăng thông dụng phải có trị số octan bằng hoặc lớn hơn 70).

Vì xăng cracking nhiệt chứa nhiều olefin nên độ bền kém, dưới tác dụng của ánh sáng, nhiệt độ, các phân tử olefin dễ bị ngưng tụ, polyme hoá, trùng hợp hoá tạo nhựa dẫn đến cháy không hoàn toàn trong xylanh. Xăng chứa nhiều olefin dễ bị biến đổi thành màu sẫm. Tuy nhiên loại xăng này cũng có ưu điểm là dễ khởi động máy.

Hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cracking nhiệt dao động trong khoảng 0,5 đến 1,2% (cao gấp 5 lần cho phép đối với xăng ôtô).

Nói chung xăng cracking nhiệt chưa đảm bảo chất lượng sử dụng cho động cơ xăng; thường phải xử lý làm sạch bằng hydro hoặc cho qua reforming xúc tác để nhận được xăng có độ ổn định và trị số octan cao.

V.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng

a. Nguyên liệu

Nguyên liệu càng nặng (giới hạn sôi cao) thì bộ bền nhiệt của nguyên liệu càng kém, quá trình phân huỷ xảy ra dễ hơn, dẫn đến tốc độ phân huỷ nhanh, cho hiệu suất xăng càng cao. Do vậy, nhiên liệu nặng thì phản ứng

xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiên liệu nhẹ.

b. Nhiệt độ, áp suất

Nếu quá trình tiến hành ở nhiệt độ vừa phải thì quá trình phân huỷ xảy ra với sự thay đổi cấu trúc rất ít. Ví dụ, nếu nguyên liệu chứa nhiều parafin, sẽ thu được sản phẩm chứa nhiều parafin, nếu nguyên liệu gasoil có chứa một lượng lớn hydrocacbon vòng thì sản phẩm thu được sẽ có nhiều naphten và aromat.

Khi cracking xảy ra trong pha lỏng với nguyên liệu nặng như mazut, gudron thì áp suất không ảnh hưởng nhiều.

Khi áp suất và nhiệt độ cùng cao, vị trí đứt mạch nghiêng về cuối mạch, điều đó dẫn đến làm tăng hiệu suất sản phẩm khí, sản phẩm lỏng giảm.

Còn nếu chỉ có áp suất cao thì vị trí đứt mạch C—C xảy ra ở giữa mạch, dẫn đến hiệu suất sản phẩm lỏng tăng.

c. Thời gian lưu

Thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng càng lâu thì sản phẩm tạo thành dễ bị ngưng tụ, dẫn đến tạo nhựa, tạo cốc, làm giảm hiệu suất xăng và khí.

Như vậy, để tăng hiệu suất sản phẩm khí, xăng, và giảm hiệu suất phản ứng trùng hợp (cặn, cốc) thì ở vùng phản ứng, nhiệt độ duy trì cao và thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng phải ngắn (bảng V.2).

Bảng V.2. Cracking nhiệt $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

Nhiệt độ (°C)	Độ chuyển hoá (%)	Hiệu suất phản ứng (% khối lượng)		Tỷ lệ phân huỷ/ trùng hợp
		Sản phẩm phân huỷ (xăng khí)	Sản phẩm trùng hợp	
375	52,2	55	44,2	1,26
400	53,5	62,2	37,8	1,65
425	50,8	72,4	27,6	2,26

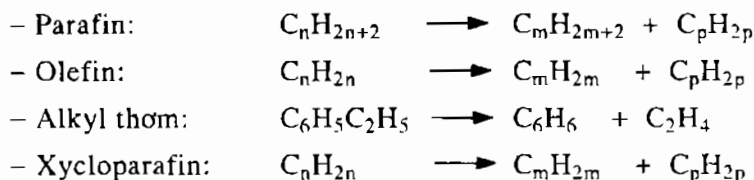
Từ bảng trên ta thấy, khi nhiệt độ tăng lên, độ chuyển hoá hầu như xấp xỉ nhau, song sản phẩm phân huỷ tăng, còn sản phẩm trùng hợp giảm.

Vì vậy, đối với mỗi dạng nguyên liệu khác nhau, ta cần nghiên cứu chọn nhiệt độ tối ưu. Thực tế lại cho thấy rằng trong các quá trình cracking nhiệt công nghiệp, sản phẩm cốc chủ yếu tạo thành và lắng đọng ở vùng nhiệt độ vừa phải chứ không phải ở vùng nhiệt độ tối đa.

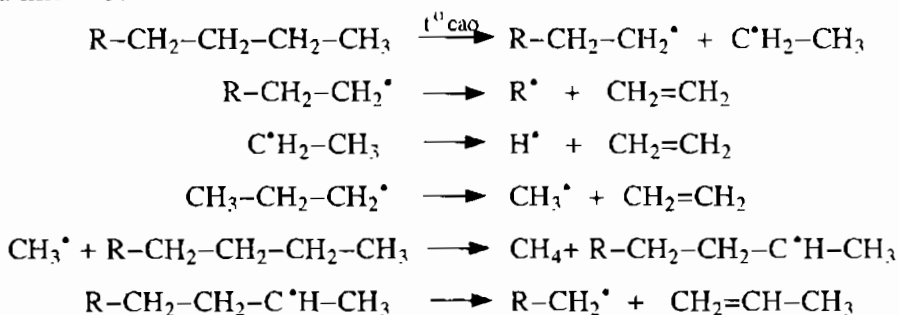
V.1.4. Cơ chế

Phản ứng cracking nhiệt xảy ra theo cơ chế gốc tự do.

Các hydrocarbon tham gia phản ứng cracking như sau:



Trong các loại phản ứng trên, điển hình là cracking *n*-parafin, cơ chế xảy ra như sau:



Như vậy, cracking nhiệt tạo ra một lượng lớn etylen, sản phẩm thu được ít nhánh, không nhiều phản ứng đồng phân hoá, khó thu được sản phẩm vòng, vì vậy mà xăng thu được từ quá trình cracking nhiệt có trị số octan thấp.

V.2. CRACKING XÚC TÁC

V.2.1. Mục đích của quá trình cracking xúc tác

Trong công nghệ chế biến dầu mỏ, các quá trình có xúc tác chiếm một vị trí quan trọng, trong đó cracking xúc tác là điển hình. Xúc tác có tác dụng:

- Làm giảm năng lượng hoạt hoá, tăng tốc độ phản ứng.
- Làm giảm nhiệt độ cần thiết của phản ứng.

- Tăng tính chất chọn lọc (hướng phản ứng theo hướng cần thiết).

Lượng dầu mỏ được chế biến bằng cracking xúc tác chiếm tương đối lớn. Ví dụ, năm 1965, lượng dầu mỏ thế giới chế biến được 1.500 tấn/ngày thì cracking xúc tác chiếm 800 tấn (53%).

Quá trình cracking xúc tác được xem là một quá trình chủ yếu để sản xuất xăng cho ô tô, một số ít cho máy bay và là một quá trình không thể thiếu được trong bất cứ nhà máy lọc dầu nào.

Về phương diện động học, những phản ứng xảy ra khi cracking nhiệt đều có thể xảy ra trong quá trình cracking xúc tác (song khi có xúc tác, xúc tác sẽ thúc đẩy chọn lọc các phản ứng có lợi như đồng phân hoá và phân huỷ để tạo ra *iso*-parafin, hydrocacbon thơm...).

Nhờ có xúc tác mà phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn.

Mục đích của phản ứng cracking xúc tác là biến đổi các phân đoạn dầu mỏ có nhiệt độ cao (hay có phân tử lượng lớn) thành các cấu tử xăng có chất lượng cao. Ngoài ra thu thêm một số sản phẩm phụ khác như gasoil nhẹ, gasoil nặng, khí (chủ yếu là phân tử có nhánh), đây là các cấu tử quý cho tổng hợp hoá dầu.

V.2.2. Nguyên liệu dùng cho quá trình cracking xúc tác

Có thể dùng các phân đoạn sau làm nguyên liệu cho cracking xúc tác:

- Các phân đoạn kerosen-xôla của quá trình chưng cất trực tiếp.
- Phân đoạn xôla có nhiệt độ sôi 300 đến 550°C của quá trình chưng cất chân không mazut.
- Phân đoạn gasoil của quá trình chế biến thứ cấp khác.
- Phân đoạn gasoil nặng có nhiệt độ sôi 300 đến 550°C.

Như vậy, người ta có thể phân nguyên liệu cho cracking xúc tác ra làm bốn nhóm sau:

Nhóm 1: Nhóm nguyên liệu nhẹ, là phân đoạn kerosen-xôla lấy từ quá trình chưng cất trực tiếp có:

$$T_{\text{v}}^0 = 260 \div 380^\circ\text{C};$$

$$d = 0,830 \div 0,860;$$

$$M = 190 \div 220 \text{ đ.v C}$$

Đó là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất xăng máy bay.

Nhóm 2: Phân đoạn gasoil nặng có giới hạn nhiệt độ sôi $300 + 500^{\circ}\text{C}$ và:

$$d = 0,880 + 0,920;$$

$$M = 280 + 330 \text{ đ.v C}$$

Chủ yếu để sản xuất xăng ô tô.

Nhóm 3: Nhóm nguyên liệu có thành phần phân đoạn rộng, đó là hỗn hợp của hai nhóm trên, (nhiệt độ sôi 210 đến 550°C), có thể lấy từ chưng cất trực tiếp hay là phần chiết của quá trình làm sạch dầu nhờn bằng dung môi chọn lọc.

Nhóm này để sản xuất xăng ô tô và máy bay.

Nhóm 4: Nhóm nguyên liệu trung gian là hỗn hợp phân đoạn kerosen nặng và xôla nhẹ, nhiệt độ sôi 300 đến 430°C , để sản xuất xăng ô tô và máy bay.

Trong các nhóm nguyên liệu trên, tốt nhất và chủ yếu dùng cho cracking xúc tác là phân đoạn kerosen - xôla gasoil nặng, thu được từ chưng cất trực tiếp. Phân đoạn này cho hiệu suất xăng cao, ít tạo cốc nên thời gian làm việc của xúc tác kéo dài.

V.2.3. Các sản phẩm của quá trình cracking xúc tác

Hiệu suất và đặc tính của các sản phẩm trong cracking xúc tác phụ thuộc vào bản chất nguyên liệu, chất lượng xúc tác và chế độ công nghệ. Sản phẩm chính của quá trình là xăng, ngoài ra còn thu thêm một số sản phẩm phụ như khí, gasoil nặng, gasoil nhẹ.

V.2.3.1. Sản phẩm khí cracking xúc tác

Hiệu suất của sản phẩm khí chiếm 10 đến 15% nguyên liệu đem cracking, có thể dao động phụ thuộc vào điều kiện cracking. Nếu cracking ở điều kiện cứng (nhiệt độ cao, tốc độ nguyên liệu nhỏ, bội số tuần hoàn xúc tác lớn) thì hiệu suất sẽ lớn; còn nếu cracking ở điều kiện mềm, hiệu suất sẽ thấp (bảng V.3).

Nếu nguyên liệu có hàm lượng lưu huỳnh cao thì khí cracking xúc tác chứa nhiều H_2S ; nếu nguyên liệu chứa nhiều nitơ, trong khí sẽ có NH_3 .

Bảng V.3. Sự phụ thuộc thành phần khí cracking xúc tác vào nguyên liệu

Cấu tử	Hiệu suất (%)	
	Khi dùng nguyên liệu nhẹ	Khi dùng nguyên liệu nặng
H ₂	0,80	6,65
CH ₄	3,20	7,0
C ₂ H ₆	2,40	7,0
C ₂ H ₄	0,25	7,0
C ₃ H ₈	11,70	10,85
C ₃ H ₆	10,75	13,3
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	5,36	7,75
<i>izo</i> -C ₄ H ₁₀	23,4	19,75
<i>n</i> -C ₄ H ₈	12,0	11,5
<i>izo</i> -C ₄ H ₈	1,0	3,65
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	6,3	18,55
<i>izo</i> -C ₅ H ₁₂	15,7	18,55
Anilen	7,20	18,55
Tổng	100	100

Bảng V.4. Thành phần khí cracking phụ thuộc vào xúc tác sử dụng

Cấu tử	Xúc tác chứa zeolit	Xúc tác chứa aluminosilicat
H ₂ S	4,9	3,6
H ₂	0,1	3,1
CH ₄	1,6	8,0
C ₂ H ₄	2,7	6,9
C ₂ H ₆	1,8	2,8
C ₃ H ₆	23,1	25,6
C ₃ H ₈	7,9	5,7
<i>n</i> -C ₄ H ₈	16,6	16,0
<i>izo</i> -C ₄ H ₈	5,7	10,1
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	6,4	3,0
<i>izo</i> -C ₄ H ₁₀	28,1	15,2

Theo hai bảng trên, khí từ C_3 đến C_5 chiếm 70 đến 90%, trong đó khí *iso*- C_4H_8 là chủ yếu. So với cracking nhiệt thì khí cracking xúc tác nặng hơn.

Ứng dụng của khí cracking xúc tác:

- Sản phẩm propan-propen làm nguyên liệu cho quá trình polyme hoá và cho quá trình sản xuất các chất hoạt động bề mặt.

- Phân đoạn khí propan-propen, butan-buten là nguyên liệu cho sản xuất khí hoá lỏng LPG, nguyên liệu cho alkyl hoá để nhận cấu tử có trị số octan cao pha vào xăng và làm khí đốt dân dụng, làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu.

V.2.3.2. Xăng cracking xúc tác

Đây là sản phẩm chính của quá trình cracking xúc tác, hiệu suất xăng cracking xúc tác thường dao động trong khoảng từ 30 đến 35% lượng nguyên liệu đem cracking. Hiệu suất và chất lượng xăng phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu, xúc tác và chế độ công nghệ.

- Nếu nguyên liệu có nhiều naphten thì xăng thu được có chất lượng cao.
- Nếu nguyên liệu có nhiều parafin thì xăng thu được có trị số octan thấp.
- Nếu nguyên liệu có nhiều lưu huỳnh thì trong xăng cũng có nhiều lưu huỳnh (thường chiếm 15% tổng lượng lưu huỳnh có trong nguyên liệu).

Xăng cracking xúc tác có các đặc trưng sau:

- Tỷ trọng $0,72 \div 0,77$;
- Trị số octan $87 \div 91$ (theo RON);
- Thành phần hoá học: $9 \div 10\%$ olefin, $20 \div 30\%$ aren, còn lại là naphten và *iso*-parafin.

Với các tính chất như trên, xăng cracking xúc tác có thể dùng làm xăng máy bay hoặc xăng ô tô.

Để tăng trị số octan cho xăng cracking xúc tác, người ta pha thêm nước chì (TEL). Xăng dùng cho máy bay thường pha thêm 2,5 đến 3,3 g nước chì cho 1 kg xăng và trị số octan sẽ tăng lên 10 đến 16 đơn vị.

Mức độ tiếp nhận nước chì phụ thuộc vào thành phần hoá học của xăng: Nếu xăng có nhiều hydrocacbon thơm và nhiều lưu huỳnh thì khả năng tiếp

nhận nước chì kém. Nếu xăng có hàm lượng *iso*-parafin lớn thì mức độ tiếp nhận nước chì tăng. Xăng có pha chì rất độc, gây ô nhiễm môi trường.

V.2.3.3. Sản phẩm gasoil nhẹ

Gasoil nhẹ là sản phẩm phụ thu được trong cracking xúc tác; có nhiệt độ sôi trong khoảng 175 đến 350°C. So sánh với nhiên liệu diesel thì nó có trị số xetan thấp. Tuy nhiên chất lượng của sản phẩm này còn phụ thuộc nguyên liệu đem cracking.

Với nguyên liệu là phân đoạn xôla từ dầu họ parafinic thì gasoil nhẹ của cracking xúc tác nhận được có trị số xetan tương đối cao (45 ÷ 46).

Với nguyên liệu chứa nhiều hydrocacbon thơm, naphten thì trị số xetan thấp (25 ÷ 35).

Chất lượng của gasoil nhẹ không chỉ phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu mà còn phụ thuộc vào chất lượng của xúc tác và chế độ công nghệ.

- Cracking xúc tác ở điều kiện cứng: hiệu suất và chất lượng gasoil nhẹ thấp.
- Cracking xúc tác ở điều kiện mềm: hiệu suất và chất lượng gasoil nhẹ cao.

Sản phẩm gasoil nhẹ này thường được sử dụng để làm nhiên liệu diesel, làm nguyên liệu pha vào mazut làm tăng chất lượng của dầu mazut.

Đặc tính của gasoil nhẹ thu được trong quá trình cracking xúc tác như sau:

- Tỷ trọng 0,83 ÷ 0,94.
- 1,7 ÷ 2,4% lưu huỳnh, 30 ÷ 50% hydrocacbon thơm, còn lại là parafin và naphten.

V.2.3.4. Sản phẩm gasoil nặng

Sản phẩm gasoil nặng là phần cặn còn lại của quá trình cracking xúc tác, có $T_{\text{sôi}}$ trên 350°C, $d_4^{20} = 0,890 \div 0,990$.

Sản phẩm này chứa một lượng lớn tạp chất cơ học. Hàm lượng lưu huỳnh cao hơn trong nguyên liệu ban đầu khoảng 1,5 lần. Nó được sử dụng làm nguyên liệu cho cracking nhiệt và cốc hoá, hoặc làm nhiên liệu đốt lò, làm nguyên liệu sản xuất bồ hóng, hoặc quay trở lại quá trình cracking.

V.2.4. Xúc tác cho quá trình cracking

V.2.4.1. Các loại xúc tác

Xúc tác trichlorua nhôm AlCl_3

Trichlorua nhôm cho phép tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp: 200 đến 300°C, dễ chế tạo. Nhược điểm là xúc tác bị mất mát do tạo phức với hydrocacbon của nguyên liệu, điều kiện tiếp xúc giữa xúc tác và nguyên liệu không tốt, cho hiệu suất và chất lượng xăng thấp.

Aluminosilicat vô định hình

Ban đầu người ta sử dụng đất sét bentonit, song hiệu suất chuyển hoá thấp. Sau đó dùng aluminosilicat tổng hợp, xúc tác này có hoạt tính cao hơn. Hiện nay chủ yếu sử dụng zeolit hoặc xúc tác aluminosilicat chứa zeolit. Ở Mỹ có tới 80% xúc tác chứa zeolit (thường sử dụng loại xúc tác có 20% zeolit trên aluminosilicat).

Ưu điểm của loại xúc tác chứa zeolit là giảm được giá thành của xúc tác, do zeolit tổng hợp rất đắt. Dễ dàng tái sinh xúc tác vì trong quá trình phản ứng, cốc tạo thành sẽ bám trên bề mặt của chất mang (là aluminosilicat), chứ không chui vào mao quản zeolit, điều đó cho phép quá trình đốt cháy cốc xảy ra thuận tiện và triệt để.

Hiện nay trong công nghiệp sử dụng chủ yếu là zeolit X, Y có kích thước mao quản rộng (8 đến 10 Å) để chế tạo xúc tác dùng cho cracking các phân đoạn rộng và nặng. Ngoài ra còn có thể sử dụng loại zeolit mao quản trung bình như ZSM-5, ZSM-11. Các xúc tác trên được chế tạo dưới dạng hạt vi cầu để sử dụng cho quá trình cracking với lớp giả sôi (FCC) hoặc dạng cầu lớn cho thiết bị có lớp xúc tác chuyển động (RCC).

V.2.4.2. Vai trò của xúc tác cracking

Xúc tác có tác dụng làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng, từ đó dẫn đến tăng tốc độ phản ứng. Ví dụ, khi có mặt xúc tác ở 400 đến 500°C, các olefin chuyển hoá nhanh hơn 1.000 đến 10.000 lần so với cracking nhiệt.

Ngoài ra, xúc tác còn có tính chọn lọc, nó có khả năng làm tăng hay chậm không đồng đều các loại phản ứng, có nghĩa là hướng phản ứng theo chiều có lợi.

V.2.4.3. Yêu cầu đối với xúc tác cracking

Xúc tác cracking phải đảm bảo các yêu cầu sau đây:

- Hoạt tính xúc tác phải cao;
- Độ chọn lọc phải cao;
- Độ ổn định cao;
- Bền cơ, bền nhiệt (để có thể làm việc ở nhiệt độ cao);
- Độ thuần nhất cao (về cấu trúc, hình dạng, kích thước);
- Phải bền với các tác nhân gây ngộ độc xúc tác;
- Phải có khả năng tái sinh;
- Phải dễ sản xuất và giá thành hạ.

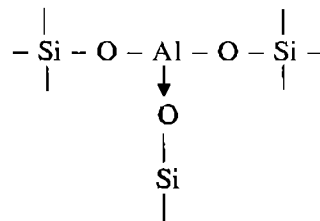
Với các yêu cầu trên thì zeolit hoặc xúc tác chứa zeolit tỏ ra có nhiều ưu điểm hơn cả.

* Xúc tác aluminosilicat vô định hình

Xúc tác aluminosilicat là loại khoáng sét tự nhiên hoặc tổng hợp có thành phần chủ yếu như sau:

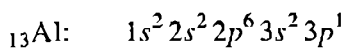
- SiO_2 : $75 \div 90\%$
- Al_2O_3 : $10 \div 25\%$
- Bề mặt riêng: $300 \div 500 \text{ m}^2/\text{g}$

ngoài ra còn có H_2O , tạp chất Fe_2O_3 , CaO , MgO .



Xúc tác aluminosilicat vô định hình có tính axit, đó là các axit rắn. Các tâm hoạt tính nằm trên bề mặt xúc tác, được chia làm hai loại: tâm Lewis và tâm Brønsted.

- Tâm Lewis là những tâm thiếu hụt electron của nhôm. Nhôm luôn có xu hướng nhận thêm cặp điện tử để lấp đầy quỹ đạo p trống. Ta xét cấu hình electron của nguyên tử nhôm.



Trạng thái bình thường:



Trạng thái kích thích (tạo liên kết)
vẫn còn một ô trống nên nó có xu hướng nhận thêm cặp electron.



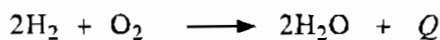
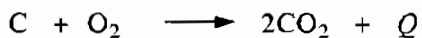
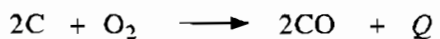
- Tâm axit Brønsted là những tâm khi tham gia phản ứng có khả năng cho proton hoạt động (H^+).

Theo cơ chế như vậy, aluminosilicat chính là các axit rắn thúc đẩy phản ứng xảy ra theo cơ chế ion cacboni. Vì vậy nó được ứng dụng rất rộng rãi trong đa số các quá trình lọc – hoá dầu.

V.2.4.4. Tái sinh xúc tác

Xúc tác cracking sau một thời gian làm việc bị mất hoạt tính do cốc tạo thành bám dính trên bề mặt, hoặc một số phản ứng phụ tạo polyme, che phủ các tâm hoạt tính của xúc tác. Để xúc tác có thể làm việc được bình thường, phải tái sinh để khôi phục lại hoạt tính của nó.

Bản chất của quá trình tái sinh là đốt cháy cốc bám trên bề mặt. Ví dụ, đối với aluminosilicat đốt ở 540 đến 680°C, quá trình đốt cháy cốc xảy ra các phản ứng sau:



Khả năng tái sinh có thể đánh giá bằng cường độ cháy cốc, cường độ cháy cốc càng cao, quá trình tái sinh xúc tác càng nhanh.

Người ta thấy rằng, nhiệt độ tốt nhất để đốt cháy cốc nằm trong khoảng 540 đến 680°C. Nếu thấp quá, cốc không cháy hết, nếu cao quá (700°C) xúc tác bị thiêu kết, dẫn đến giảm bề mặt, làm giảm hoạt tính của xúc tác.

V.2.4.5. Các dạng hình học của xúc tác

Xúc tác cracking thường được sử dụng ở các dạng sau:

- Xúc tác dạng bụi: có kích thước từ 1 đến 80 μm (phần lớn là 40 đến 80 μm).
- Xúc tác dạng vi cầu: kích thước hạt từ 50 đến 150 μm . So với xúc tác bụi, xúc tác vi cầu ít bị mài mòn, do vậy xúc tác ít bị tổn hao hơn.

Cả hai loại xúc tác bụi và vi cầu được sử dụng phổ biến trong hệ thống cracking với lớp xúc tác giả sỏi.

– Xúc tác dạng cầu lớn: đường kính hạt xúc tác từ 3 đến 6 mm. Độ bền cơ của loại này rất tốt. Trong quá trình làm việc ít bị mài mòn, ít bị vỡ. Dạng xúc tác này thường được sử dụng trong lớp xúc tác chuyển động.

- Xúc tác dạng trụ: có đường kính từ 3 đến 4 mm, chiều cao từ 3 đến 5 mm.

Độ bền cơ kém, trong quá trình sử dụng dễ bị vỡ vụn, làm tiêu hao xúc tác. Loại này được sử dụng trong hệ thống xúc tác cracking với lớp xúc tác tĩnh. Với loại xúc tác này, độ bền cơ học lớn nhất khi chiều cao hình trụ bằng đường kính.

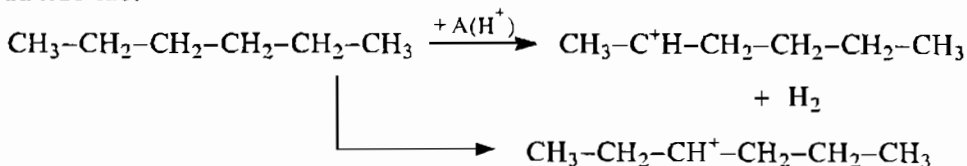
V.2.5. Cơ chế phản ứng cracking xúc tác

Có rất nhiều ý kiến tranh luận về cơ chế phản ứng cracking xúc tác, song phổ biến nhất vẫn là cách giải thích theo cơ chế ion cacboni. Ta hãy lấy ví dụ điển hình là phản ứng cracking *n*-alcan. Ví dụ:

	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈
<i>E</i> (kcal/mol)	36	29	24

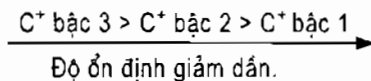
Như vậy, mạch càng dài độ bền của liên kết trong mạch càng yếu, quá trình cracking càng dễ thực hiện.

Giai đoạn 1: Giai đoạn tạo thành ion cacboni, ví dụ cracking *n*-hexan, ion cacboni được tạo thành khi *n*-parafin hấp thụ trên trung tâm axit Lewis của xúc tác;

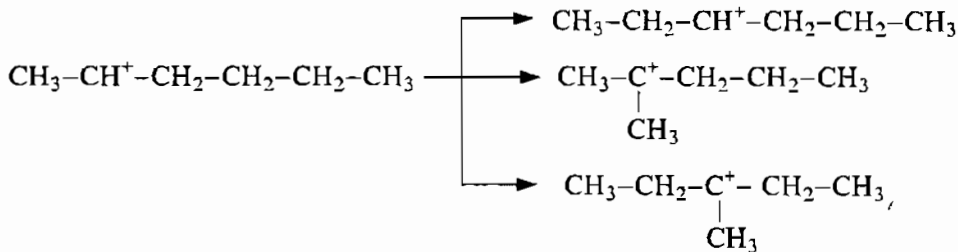


Điện tích dương không bao giờ ở cáchon bậc 1.

Giai đoạn 2: Giai đoạn biến đổi ion cacboni tạo thành sản phẩm trung gian. Sự chuyển dời ion cacboni xác định bởi độ ổn định của các ion đó. Theo nguyên tắc:

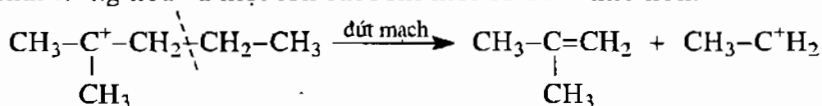


Ion cacboni C^+ tạo ra ở trên sẽ được chuyển dời theo các phản ứng sau:



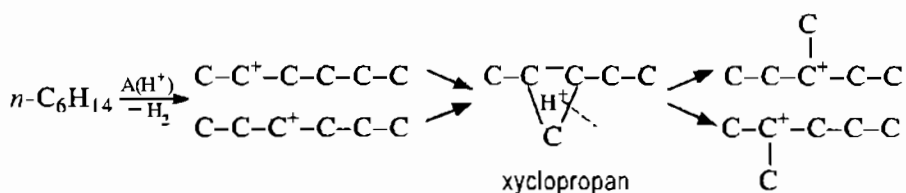
Giai đoạn 3: Giai đoạn đứt mạch.

Sự đứt mạch xảy ra ở vị trí β so với cacbon mang điện tích, để tạo thành một chất trung hoà và một ion cacboni mới có số C nhỏ hơn:

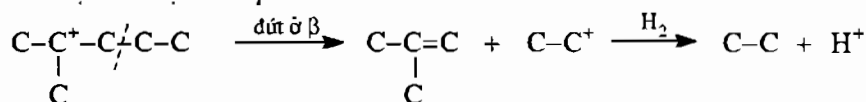


Hiện nay, nhóm tác giả C. Naccache (Pháp) đưa ra cơ chế tạo sản phẩm trung gian là vòng xyclopropan. Ví dụ, cracking *n*-hexan:

Giai đoạn 1: Tạo ion cacboni:

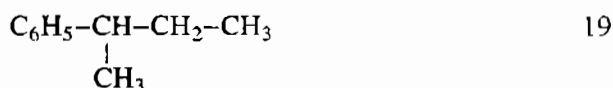
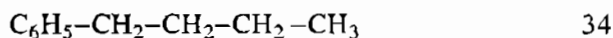


Giai đoạn 2: Tạo sản phẩm:

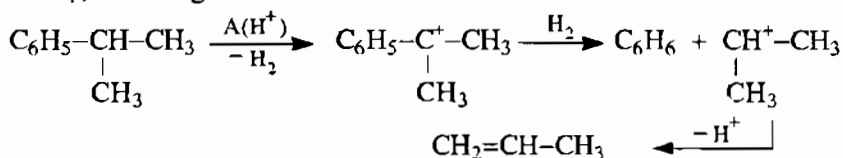


* Cracking alkyl benzen

E (kcal/mol)



Ví dụ, cracking:

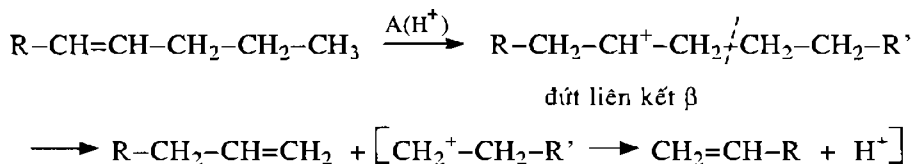


(nếu đứt ở vị trí β thì không thể được vì đó là vòng benzen)

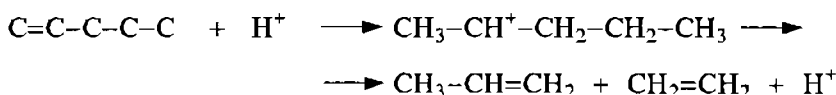
– Trong dãy đồng đẳng của benzen, khi mạch bên càng dài thì tốc độ đứt mạch xảy ra càng lớn và càng dễ.

– Các nhóm CH_3 , C_2H_5 khó bị đứt ra khỏi nhân thơm (vì năng lượng liên kết lớn, do đó khó tạo CH_3^+ và C_2H_5^+ (xăng cracking xúc tác chứa rất nhiều hydrocacbon thơm có mạch nhánh ngắn).

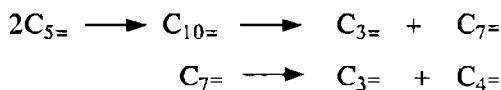
* Cracking olefin theo C. Naccache:



Đứt mạch có thể xảy ra ngay sau khi phản ứng:

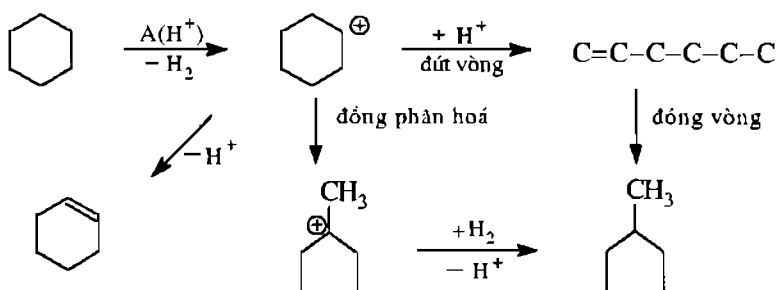


hoặc cũng có thể trùng hợp trước sau đó mới đứt mạch:



* Cracking xycloparafin:

Thí dụ, cracking cyclohexan xảy ra theo sơ đồ sau:



Như vậy, sau cracking ta có thể thu được sản phẩm là vòng nhỏ hơn, hoặc vòng đối.

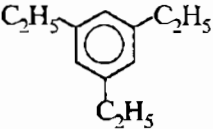
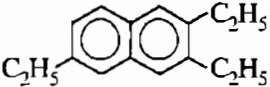
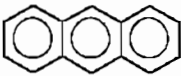
Có thể so sánh quá trình cracking nhiệt và cracking xúc tác như sau:

	<i>Cracking nhiệt</i>	<i>Cracking xúc tác</i>
Với <i>n</i> -parafin	<ul style="list-style-type: none"> - Phần lớn thu C_2 olefin và $C_4 \div C_5$ mạch thẳng - Phản ứng đồng phân hoá không nhiều - Khó thu sản phẩm vòng 	<ul style="list-style-type: none"> - Thu $C_3 \div C_6$ olefin, mạch nhánh - Đồng phân hoá rất nhiều. - Thu sản phẩm vòng, tạo aren.
Với vòng no	<ul style="list-style-type: none"> - Cracking khó khăn 	<ul style="list-style-type: none"> - Cracking vòng no dễ dàng
Với alkyl thơm	<ul style="list-style-type: none"> - Đốt mạch alkyl 	<ul style="list-style-type: none"> - Tách nhóm alkyl ra khỏi vòng thơm

* So sánh hai loại xúc tác sử dụng.

<i>Aluminosilicat</i>	<i>Zeolit</i>
- Là chất vô định hình	- Là chất kết tinh
- Hiệu suất xăng thu được 55,5%	- Hiệu suất xăng thu được 62% (tiết kiệm 20% dự trữ dầu mỏ)
- Hàm lượng cốc 5,6%	- Cốc 4,1%
	Zeolit làm tăng tốc độ phản ứng, rút ngắn thời gian xử lý nguyên liệu

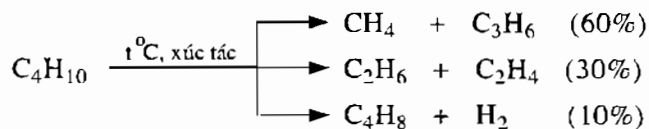
So sánh vận tốc phản ứng khi sử dụng hai loại xúc tác trên:

<i>Cracking</i> <i>n</i> - $C_{16}H_{34}$	<i>Aluminosilicat</i> (13% Si) 60 đơn vị	<i>Zeolit Y</i> (chứa Re) 1000 đơn vị	Tỷ lệ
	140	2370	17
	190	2420	13
	205	953	4,7

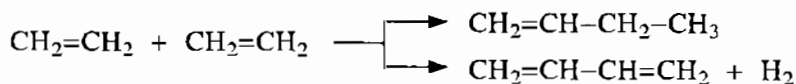
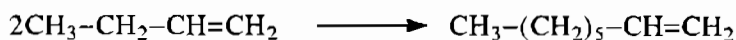
V.2.6. Các phản ứng kèm theo quá trình cracking xúc tác

Với nguyên liệu là parafin, phân tử lượng của parafin càng thấp thì sự phân huỷ xảy ra càng kém. Ngoài phản ứng chính là đứt mạch C-C, còn kèm

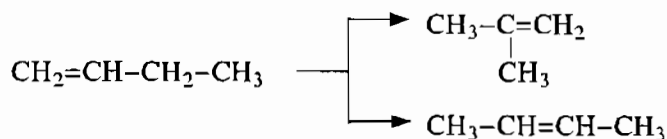
theo quá trình dehydro hoá:



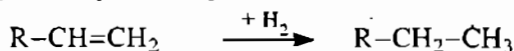
Với nguyên liệu là olefin, ngoài cracking, còn có các phản ứng trùng hợp. Ví dụ:



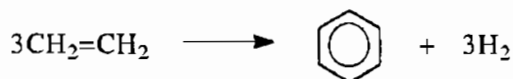
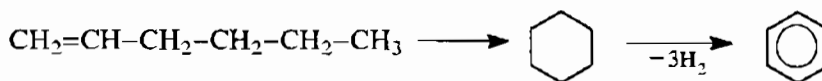
Phản ứng đồng phân hoá:



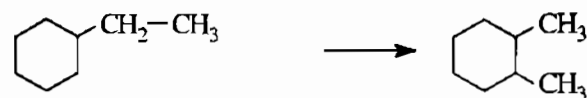
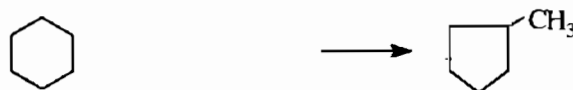
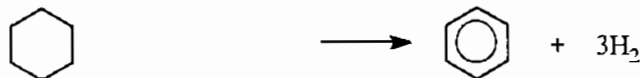
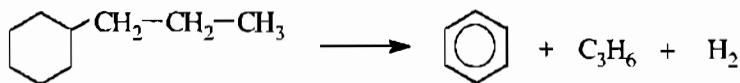
Phản ứng kết hợp H_2 tạo parafin:



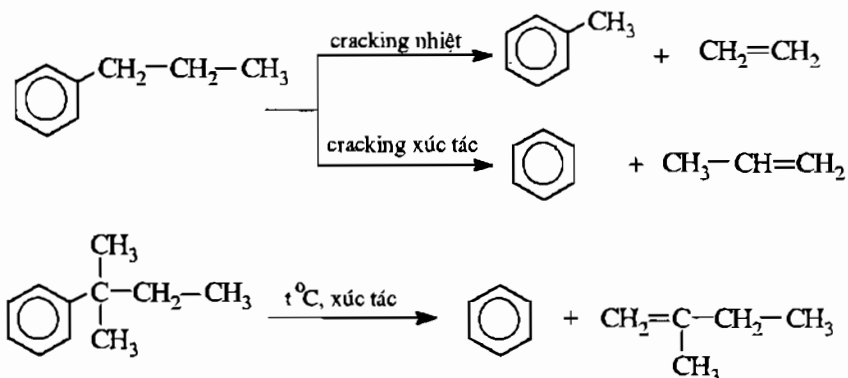
Phản ứng khép vòng, sau đó có thể bị khử H_2 thành aren:



Với nguyên liệu là naphten:

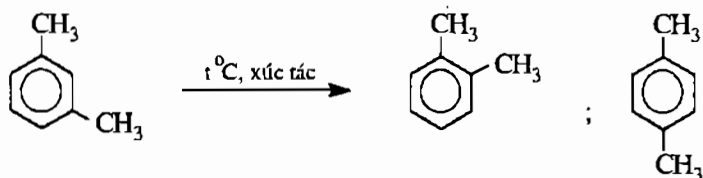


Với nguyên liệu là các hydrocacbon thơm, phản ứng chính là cracking:

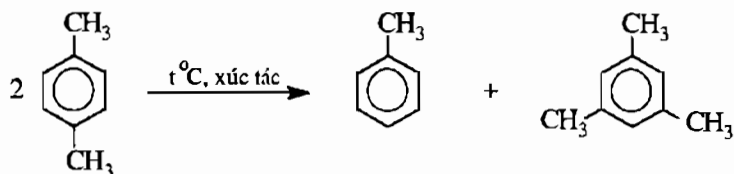


Mạch alkyl càng dài và độ phân nhánh càng nhiều thì việc khử gốc alkyl càng dễ vì liên kết đó kém bền.

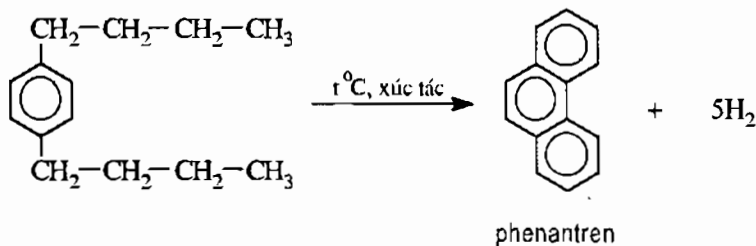
Phản ứng kèm theo là phản ứng đồng phân hoá:



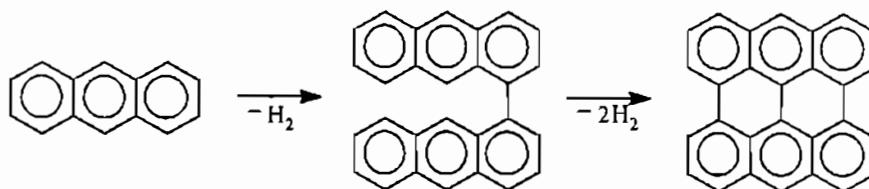
hoặc phân bố lại:



Cũng có khả năng xảy ra phản ứng khép vòng:



Ngoài ra còn xảy ra phản ứng ngưng tụ và tạo cốc:



V.2.7. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng cracking xúc tác

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng cracking, sau đây chỉ nêu một số yếu tố điển hình.

- Nguyên liệu: Tốt nhất là phân đoạn kerosen-xôla gasoil nặng thu được từ chưng cất trực tiếp (nhiệt độ sôi của phân đoạn $260 \div 350^\circ\text{C}$, $d = 0,830 \div 0,920$).
- Nhiệt độ thích hợp: $450 \div 520^\circ\text{C}$ là thích hợp nhất để tạo xăng.
- Áp suất 1,4 đến 1,8 at, ở điều kiện này cracking xảy ra trong pha hơi.
- Xúc tác: Zeolit Y (lỗ xốp lớn, Si/Al cao).
- Tốc độ nạp liệu $0,5 \div 2,5$ đơn vị thể tích nguyên liệu trong 1 giờ.
- Bội số tuần hoàn của xúc tác: Khi tăng bội số tuần hoàn của xúc tác thì thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng giảm, hoạt tính trung bình của xúc tác tăng lên, làm cho hiệu suất xăng, khí, cũng tăng. Còn lượng cốc bám trên bề mặt xúc tác sau lần tuần hoàn sẽ giảm xuống.

V.2.8. Sự tiến bộ của cracking xúc tác trong công nghệ lọc hoá dầu

Trước đây, quá trình cracking xúc tác thường được thực hiện trong thiết bị với lớp xúc tác cố định, như vậy rất khó tái sinh xúc tác khi nó mất hoạt tính. Khi chế tạo xúc tác, cần phải tính đến các yếu tố như hoạt tính, thời gian làm việc của xúc tác. Vì vậy khó có thể chế tạo được một xúc tác vừa đảm bảo được hoạt tính cao, vừa có thời gian làm việc dài.

Ngày nay, sử dụng chủ yếu quá trình cracking với lớp xúc tác giả sôi (FCC). Với công nghệ này, cho phép nâng cao được năng suất thiết bị, sử dụng được nguyên liệu xấu hơn mà vẫn thu được sản phẩm có chất lượng cao, xúc tác được tái sinh một cách dễ dàng.

Về công nghệ, áp dụng công nghệ điều khiển tự động có thể tối ưu hoá quá trình, nhanh chóng phát hiện sự mất hoạt tính xúc tác nên kịp thời điều chỉnh được hoạt động của thiết bị.

Một vấn đề nan giải thường xảy ra trong quá trình cracking xúc tác là tạo cốc trên bề mặt làm giảm hoạt tính xúc tác. Do vậy, hiện nay người ta thường cho thêm một lượng rất nhỏ kim loại quý để thúc đẩy phản ứng oxy hoá (đốt cháy) hoàn toàn đến CO_2 , tránh tạo CO là nguyên nhân làm giảm hoạt tính xúc tác và ô nhiễm môi trường. Xúc tác sử dụng là zeolit Y trao đổi với các cation kim loại đất hiếm. Xúc tác FCC trong công nghiệp là loại hạt vi cầu, bao gồm 35% trọng lượng zeolit Y phối trộn với chất nền gồm SiO_2 làm chất kết dính và đất sét. Chất nền làm cho xúc tác có tỷ trọng thích hợp và tăng sức đề kháng của zeolit với các chất ngộ độc. Mặt khác, chất nền còn làm tăng độ bền nhiệt của xúc tác, làm giảm giá thành và dễ tái sinh xúc tác.

Công nghệ FCC với thời gian tiếp xúc ngắn, thời gian tiếp xúc của nguyên liệu và xúc tác khoảng 2 giây, để phản ứng chỉ xảy ra trong ống đứng, tránh được các phản ứng cấp 2 (ngưng tụ tạo cốc).

V.3. HYDROCRACKING

V.3.1. Ý nghĩa

Hydrocracking là quá trình bẻ gãy mạch C-C có sự tham gia của hydro, vì vậy sản phẩm thu được hầu hết là các hydrocacbon no. Quá trình này được ứng dụng đầu tiên vào năm 1935 ở Đức, sau đó ở Mỹ.

Xuất phát từ thực tế các phương tiện giao thông vận tải ngày càng phát triển mạnh, đòi hỏi lượng nhiên liệu ngày một tăng, mà sản lượng các sản phẩm trắng chưng cất được từ dầu mỏ đều có hạn, điều này đã thúc đẩy các quá trình chế biến nhằm tăng sản lượng nhiên liệu từ phần cặn phát triển theo, trong đó hydrocracking là một quá trình quan trọng, có hiệu quả nhất để xử lý các phân đoạn cặn nặng thành nhiên liệu cho động cơ hoặc sản phẩm trung gian cho công nghiệp tổng hợp hoá dầu. Tốc độ quá trình hydrocracking tăng rất nhanh, thể hiện qua các số liệu ở bảng V.5.

Quá trình hydrocracking là quá trình dùng xúc tác, có áp suất và nhiệt độ cao.

Mặc dù hydrocracking là một quá trình có từ lâu đời, nhưng cho đến ngày nay nó vẫn được hoàn thiện và phát triển. Tính ưu việt của công nghệ

này là ngoài xăng động cơ còn thu được các sản phẩm khác như nhiên liệu diesel, nhiên liệu phản lực, phần cặn có thể sản xuất nhiên liệu đốt lò. Hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm rất thấp; hàm lượng hydrocarbon thơm giảm; và đặc biệt hầu như không có benzen (< 1%).

Bảng V.5. Quá trình hydrocracking ở Mỹ

Năm	1962	1964	1966	1968	1973
Công suất chế biến nguyên liệu (10^6 tấn/năm)	1	4,5	14,2	42,6	45,5
Số thiết bị	5	13	26	40	45

V.3.2. Xúc tác

Lịch sử phát triển xúc tác hydrocracking được khái lược như sau:

- Đầu tiên xúc tác được dùng là W/ đất sét. Xúc tác này có hoạt tính tốt và sử dụng có hiệu quả trong quá trình hydro hoá xăng. Song có nhược điểm là rất nhanh bị mất hoạt tính khi có mặt các chất nitơ.

- Năm 1937 hãng Esso chế tạo xúc tác sunfit W/đất sét có bổ sung HF.

- Năm 1939 để nhận được xăng có khả năng chống kích nổ cao, ở châu Âu đã dùng xúc tác hai chức năng: hydro hoá và cracking. Ví dụ, hãng Imperial Chemical Industry đã chế tạo Fe/đất sét có bổ sung HF. Xúc tác này rất phổ biến ở Anh để sản xuất xăng máy bay.

Ngày nay xúc tác Ni, Pt, Pd mang trên aluminosilicat vô định hình hoặc oxyt nhôm, hoặc zeolit (mới nhất là zeolit Y) là những xúc tác rất phổ biến.

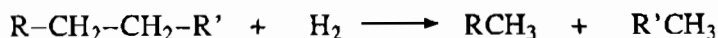
Các xúc tác mới chế tạo ngày nay có hoạt tính cao, thời gian làm việc dài (thường lớn hơn 3 năm), dễ tái sinh.

Đặc tính của một số xúc tác được đưa ra ở bảng V.6.

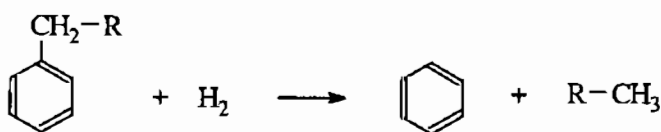
V.3.3. Bản chất hoá học của quá trình hydrocracking

Hydrocracking xúc tác được đặc trưng bằng các phản ứng cắt đứt liên kết C-C, có các loại chính như sau:

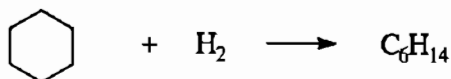
1. Cracking alcan thành các phần tử nhỏ hơn:



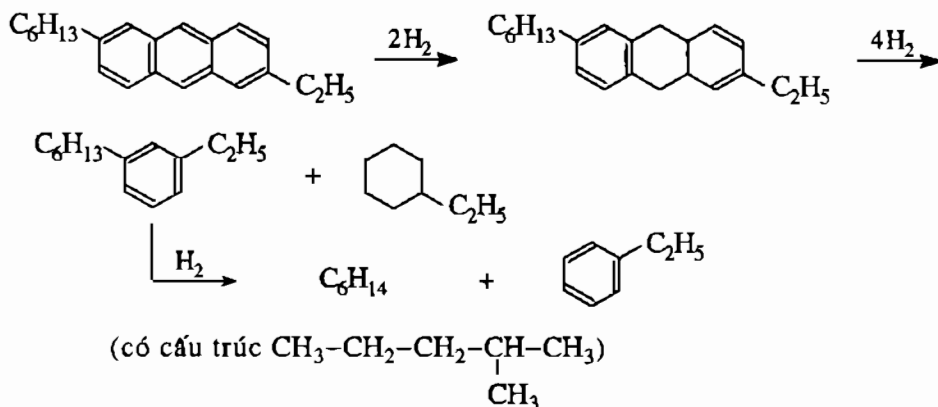
2. Phản ứng hydrocracking alkyl thơm:



3. Khử vòng naphten:



Đối với các nguyên liệu nặng chứa nhiều vòng thơm, trong quá trình hydrocracking, xảy ra phản ứng rất điển hình là phân chia thành các vòng nhỏ, hoặc tạo mạch nhánh, cấu trúc hở, là những cấu tử có trị số octan cao.



Bảng V.6. Hoạt tính của một số xúc tác hydrocracking

Xúc tác	Hoạt độ (% thể tích) theo hiệu suất sản phẩm sôi đến 250°C
Ni (7%) trên đất sét + HF	68
NiS (7% Ni) trên đất sét + HF	81
NiS (6% Ni) trên Al ₂ O ₃ - SiO ₂ tổng hợp	66
CoO (2% Co + 7% MoO ₃)	5
CoO (2% Co + 7% MoO ₃) trên Al ₂ O ₃ + HF	6
Pt (0,21% Pt) trên SiO ₂ - Al ₂ O ₃ tổng hợp	25
Pd (0,21% Pd) trên SiO ₂ - Al ₂ O ₃ tổng hợp	92
Pd (0,5%) trên zeolit dạng axit	96
(phản ứng thực hiện ở p = 75 at)	

Phản ứng trên đã tạo ra etylbenzen, *izo*-hexan, đều là những cấu tử rất tốt cho xăng.

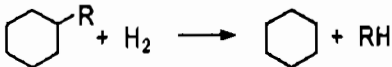
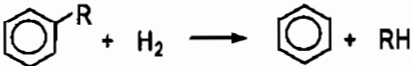
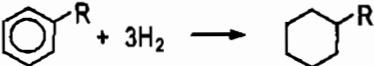
Ngoài các phản ứng trên (là các phản ứng chính) còn các phản ứng làm bão hoà olefin và aromatic, phản ứng hydrocracking làm sạch các chất S, N, O trong nguyên liệu.

Hydrocracking là phản ứng có toả nhiệt và hầu như không có sự thay đổi thể tích. Phản ứng tiến hành dưới áp suất hydro với mục đích no hoá các sản phẩm và tránh ngưng tụ tạo cốc làm giảm hoạt tính xúc tác.


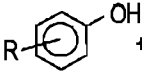
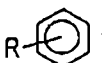
Hiệu ứng nhiệt của quá trình vào khoảng 1 đến 0,55 kcal/lít H₂.

Các phản ứng làm bão hoà liên kết thường là các phản ứng toả nhiệt nhiều hơn (bảng V.7).

Bảng V.7. Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng

Loại phản ứng	Năng lượng hoạt hoá trung bình	
	kcal/mol	kcal/lít H ₂
A. Hydrocracking: - parafin $RH + H_2 \longrightarrow R'H + R''H$ - naphten  $+ H_2 \longrightarrow + RH$ - aromat  $+ H_2 \longrightarrow + RH$	11 ÷ 14 10 ÷ 12 10 ÷ 11	0,49 ÷ 0,625 0,45 ÷ 0,54 0,45 ÷ 0,49
B. Hydro hoá: - olefin $C_nH_{2n} + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$ - aromat  $+ 3H_2 \longrightarrow$	27 ÷ 31 48 ÷ 52	1,2 ÷ 1,4 0,71 ÷ 0,77

Bảng V.8. Nhiệt phản ứng của các quá trình khác

Phản ứng	Năng lượng hoạt hoá		
	kcal/mol ng.liệu	kcal/mol H ₂	kcal/lít H ₂
A. Các dẫn xuất lưu huỳnh (HDS):			
- Mercaptan:			
$R-SH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$	17,0*	17,0*	0,76
	12,5	12,5	0,56
- Thioete			
$R-S-R' + 2H_2 \longrightarrow RH + R'H + H_2S$	27	13,5	0,60
	34*	17,0*	0,70
- Thiophen			
 + 4H ₂ → R'H + H ₂ S	65	16,25	0,72
- Disulfua			
$RSSR' + 3H_2 \longrightarrow RH + R'H + 2H_2S$	50	16,7	0,75
	42*	14,0*	0,62
B. Các hợp chất amin:			
$RNH_2 + H_2 \longrightarrow RH + NH_3$	19	19	0,85
C. Dẫn xuất chứa oxy:			
- Rượu			
$ROH + H_2 \longrightarrow RH + H_2O$	24	24	1,07
- Phenol			
 + H ₂ →  + H ₂ O	16*	16*	0,71
- Ete:			
$ROR' + 2H_2 \longrightarrow RH + R'H + H_2O$	47*	23,5*	1,05

* Các giá trị này là tính toán theo mỗi liên kết (ở 298°K), còn các giá trị khác được tính toán ở 700°K. Thể tích H₂ đo ở điều kiện tiêu chuẩn (0°C, 760 mm Hg).

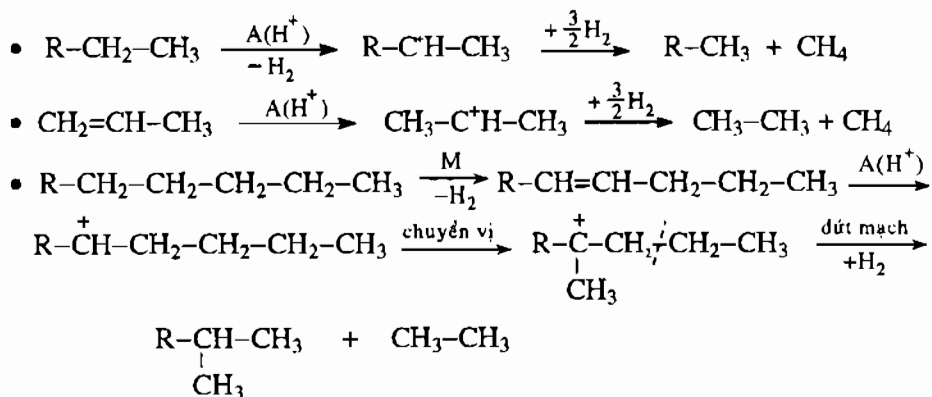
V.3.4. Cơ chế của quá trình hydrocracking

Phản ứng hydrocracking xảy ra theo cơ chế tương tự như cracking xúc tác, theo cơ cấu ion cacboni, tuy nhiên do có mặt của hydro nên có những điểm khác biệt sau:

- Trong sản phẩm khí chứa rất ít CH_4 và C_2H_6 , chỉ có propan và butan, không có olefin. Trong phân đoạn C_4 rất giàu *iso*-butan.
- Trên xúc tác, olefin và các sản phẩm cracking bị hydro hoá nên tránh được hiện tượng tạo cặn, nhựa và cốc.
- Hydrocacbon thơm bị hydro hoá đến naphthen tương ứng dẫn đến dễ bị cracking hơn, do vậy làm cho xăng có trị số octan giảm.
- Alkyl benzen bị hydro hoá thành naphthen tương ứng, nên trị số octan thấp hơn alkyl benzen.

Do vậy, xăng của quá trình hydrocracking thường phải pha thêm phụ gia hoặc phải qua chế biến reforming để có được xăng tốt hơn.

Cơ chế của quá trình hydrocracking như sau:



Nhìn vào cơ chế trên ta thấy, từ nguyên liệu ban đầu là mạch thẳng, đã biến đổi thành các cấu tử nhỏ, có cấu trúc mạch nhánh. Điều này dẫn đến tăng trị số octan của xăng. Tuy nhiên, trị số octan của xăng hydrocracking vẫn kém hơn xăng cracking xúc tác do các sản phẩm thu được là no.

V.3.5. Nguyên liệu

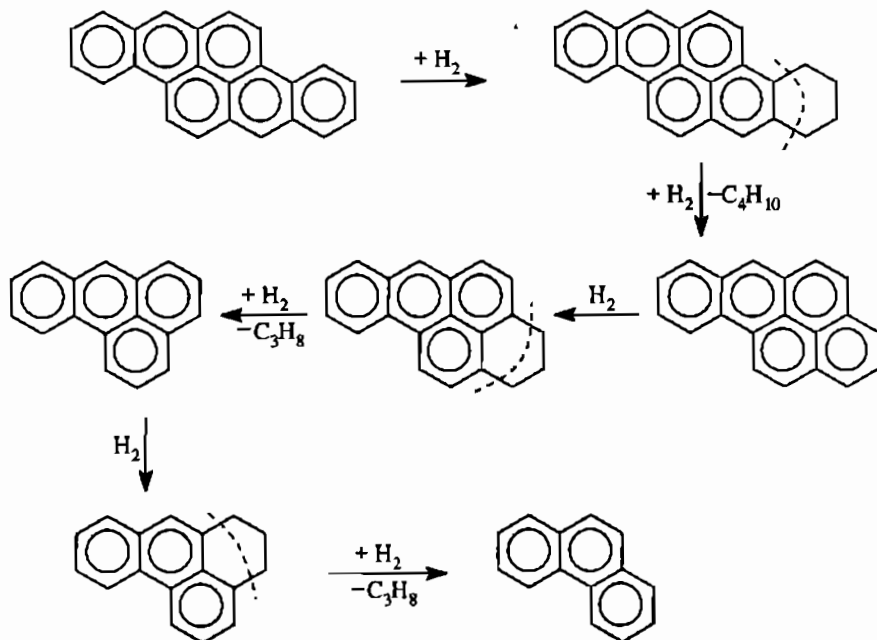
Có thể chọn nguyên liệu cho quá trình hydrocracking là phân đoạn rộng, từ xăng nặng tới cặn dầu nặng, các nguyên liệu đầu có nhiệt độ sôi cao hơn

so với nguyên liệu trong cracking xúc tác. Tuy nhiên, khả năng làm việc của xúc tác còn phụ thuộc vào chất lượng và nguồn gốc của nguyên liệu.

- Từ nguyên liệu là phần cất ligroin, nhận được nhiều các sản phẩm khí.
- Từ nguyên liệu gasoil nhẹ, nhận nhiều xăng.
- Từ phần cất chân không nhận nhiên liệu phân lức.
- Từ phần cất cặn, nhận nhiên liệu nổi hơi.

Nguyên liệu nhiều lưu huỳnh dễ cracking hơn so với dầu ít lưu huỳnh, vì các hợp chất chứa S dễ bị cracking chiếm đến 30 ÷ 50%.

Đặc biệt, với hệ xúc tác mới ngày nay, có thể thực hiện hydrocracking với phần cặn nặng nhất. Đặc điểm của phần cặn này là chứa nhiều hydrocacbon thơm đa vòng. Nếu như trong cracking xúc tác, những hydrocacbon thơm này rất khó cracking và dẫn đến tạo cốc, thì trong điều kiện có mặt của hydro, chúng được hydro hoá dẫn đến tạo vòng no, rồi sau đó bị phá vỡ để tạo nên các hydrocacbon nhẹ hơn. Như vậy, kết quả là hạn chế quá trình tạo cốc và tránh được sự mất hoạt tính của xúc tác. Các hydrocacbon thơm càng có nhiều vòng ngưng tụ thì càng dễ bị cracking.



Cứ như vậy, hàm lượng cốc sẽ giảm dần.

Các nguyên liệu xấu, bao gồm những hợp chất chứa S, N, O, dưới áp suất có mặt hydro, chúng cũng bị hydro hoá tạo nên các sản phẩm khí H_2S , NH_3 , H_2O thoát ra; còn lại phần hydrocacbon là những hệ đa vòng hỗn hợp tiếp tục bị biến đổi theo hướng nêu trên.

Các kim loại nặng có trong dầu thường ở dạng phức cơ kim. Nếu trong quá trình cracking xúc tác thì các chất này gây ngộ độc xúc tác, còn trong quá trình hydrocracking, các phức này lại trở thành các trung tâm hoạt tính phụ để thực hiện phản ứng hydro hoá, cho nên quá trình hydrocracking là quá trình linh hoạt nhất, sử dụng bất cứ dạng nguyên liệu nào, kể cả nguyên liệu cặn của dầu naphtho-aromatic chứa nhiều nhựa và asphalten.

V.3.6. Sản phẩm thu

Mục đích của quá trình hydrocracking trong các nhà máy lọc dầu là thu xăng có chất lượng cao từ phần cặn nặng. Xăng hydrocracking sau khi pha thêm phụ gia hoặc một số thành phần cao octan sẽ đáp ứng yêu cầu của xăng ô tô thông dụng.

Tuy nhiên, ngoài sản phẩm chính là xăng còn thu được các sản phẩm khác, mà tỷ lượng của chúng phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu ban đầu, xúc tác, chế độ công nghệ thực hiện quá trình. Thông thường, quá trình hydrocracking được thực hiện ở $290 \div 400^\circ C$, áp suất $1,2 \div 2$ psi ($8,275 \div 13,8$ kPa).

Bảng V.9. Nguyên liệu và sản phẩm điển hình của quá trình hydrocracking

Nguyên liệu	Sản phẩm
Kerosen, dầu hoả	Xăng
Điêzen chưng cất trực	Xăng, nhiên liệu phản lực
Gasoiil cất khí quyển	Xăng, nhiên liệu phản lực, điêzen
Gasoiil cất chân không	Xăng, nhiên liệu phản lực, điêzen, dầu nhờn
FCC LCO	Xăng
FCC HCO	Xăng, sản phẩm ngưng tụ
Phần cốc nhẹ	Xăng, sản phẩm ngưng tụ

Nếu sử dụng nguyên liệu là dầu nặng, giống như của quá trình cracking xúc tác, sẽ thu được hiệu suất các phân đoạn theo nhiệt độ sôi như sau (% thể tích trên nguyên liệu).

**Bảng V.10. Hiệu suất các phân đoạn sản phẩm
(% thể tích trên nguyên liệu)**

Các phân đoạn sản phẩm	% thể tích trên nguyên liệu
Butan	5,2
C ₅ - 68°C	8,8
65 ÷ 180°C	31,8
180 ÷ 275°C	33,8
> 275°C	35

Như vậy, mặc dù cố gắng thì sản phẩm đầu tiên, sản phẩm chính của quá trình là xăng cũng chỉ thu được khoảng 40% thể tích trên nguyên liệu. Đặc điểm của xăng này là hầu như không chứa olefin, do vậy độ bền oxy hoá (chu kỳ cảm ứng) rất cao.

Quá trình hydrocracking được thực hiện trên các công nghệ khác nhau, chủ yếu ở Mỹ, Pháp.

Bảng V.11. Các công nghệ hydrocracking điển hình

Công nghệ	Các hãng (công ty)
Izomax	Chevren và UOP
Unicracking	Unocal
Shell	Shell
BASF - IFP hydrocracking	Francais Petrole
Unibon	UOP

Chương VI

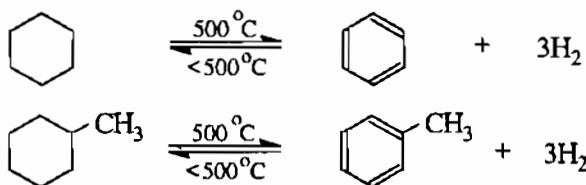
QUÁ TRÌNH REFORMING

VI.1. CƠ SỞ HOÁ HỌC

Quá trình reforming bao gồm một loạt các phản ứng nhằm làm thơm hoá các sản phẩm dầu mỏ, tăng trị số octan của xăng và cung cấp nguồn khí hydro cho công nghệ làm sạch dầu mỏ.

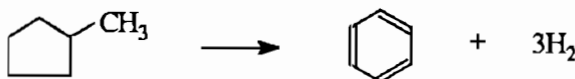
VI.1.1. Phản ứng dehydro hoá

1. Dehydro hoá xycloalkan tạo hydrocarbon thơm:



Đây là phản ứng chính của quá trình reforming. Ở 500°C , năng lượng để tạo benzen là $51,6 \text{ kcal/mol}$, còn để tạo xyclohexan là $72,1 \text{ kcal/mol}$, vì vậy ở 500°C chỉ tạo benzen. Nếu tăng nhiệt độ, giảm áp suất, hàm lượng hydrocarbon thơm sẽ tăng lên.

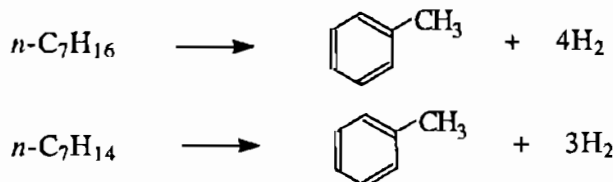
2. Dehydro hoá dẫn xuất vòng 5 cạnh (xyclopentan) thành hydrocarbon thơm:



3. Dehydro hoá parafin tạo olefin:



4. Dehydro hoá đóng vòng parafin hoặc olefin tạo hydrocarbon thơm:



VI.1.2. Nhóm phản ứng izome hoá

Nhóm phản ứng biến đổi hydrocacbon mạch thẳng thành mạch nhánh bao gồm:

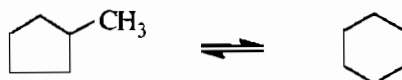
– Izome hoá *n*-parafin thành *iso*-parafin:



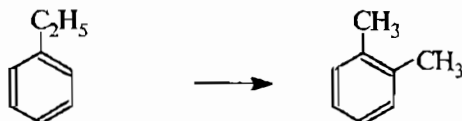
– Hydro izome hoá:



– Izome hoá alkyl xyclopentan thành xyclohexan:

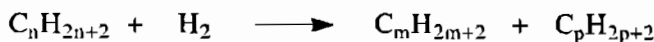
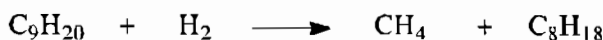
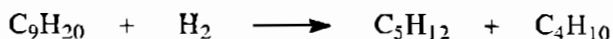


– Izome hoá alkyl thơm:



VI.1.3. Phản ứng hydrocracking

Đây là nhóm phản ứng không mong muốn của quá trình reforming, các hydrocacbon có trong phân đoạn bị gãy mạch và tạo thành các hydrocacbon có số cacbon nhỏ hơn:

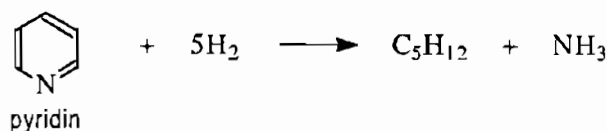


Ở các điều kiện nhất định có thể xảy ra cracking sâu, tạo khí và sản phẩm nhẹ.

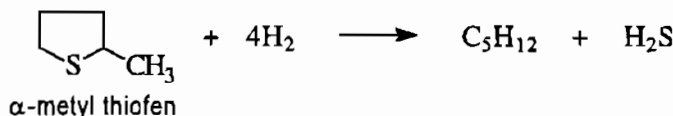
VI.1.4. Nhóm phản ứng tách các nguyên tố dị thể

Nếu trong nguyên liệu có các chất chứa S, N, O, sẽ xảy ra phản ứng tách các nguyên tố dị thể đó ra khỏi phân đoạn.

– Hydrodenitơ hoá:



– Hydrosulfur hóa (tách lưu huỳnh):



– Tách oxy:



Chính vì vậy, mà xúc tác cho reforming phải đảm bảo thúc đẩy những quá trình vừa nêu trên.

VI.1.5. Phản ứng ngưng tụ tạo cốc

Đó là phản ứng không mong muốn, vì nó làm giảm hiệu suất xăng, đồng thời cốc tạo thành sẽ gây ngộ độc xúc tác. Cần phải có những giải pháp để hạn chế tối thiểu phản ứng này.

VI.2. MỤC ĐÍCH CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING

Reforming là một trong những quá trình quan trọng trong các nhà máy chế biến dầu mỏ, nó nhằm:

- Sản xuất xăng có trị số octan cao (không cần pha chì).
- Sản xuất hydrocarbon thơm (benzen, toluen, xylen, gọi tắt là BTX làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu).
- Thu khí H_2 (là nguồn thu H_2 nhiều và rẻ hơn 10 đến 15 lần so với phương pháp khác), vì H_2 được ứng dụng trong nhiều quá trình làm sạch sản phẩm dầu mỏ, chế biến dầu, trong các quá trình khác của công nghiệp hoá học.

Trong các mục đích trên thì việc tăng trị số octan để xăng có chất lượng tốt là vô cùng quan trọng. Có thể minh hoạ bằng ví dụ, khi tăng trị số octan của xăng từ 66 lên 88 thì chi phí xăng cho một năm giảm đi 22%, số ôtô yêu cầu để thực hiện cùng một công việc giảm đi 12%.

VI.3. XÚC TÁC REFORMING

VI.3.1. Lịch sử phát triển

Các chất xúc tác sử dụng trong quá trình reforming đều là các chất xúc tác lưỡng chức năng. Lịch sử phát triển xúc tác như sau:

Trước đây người ta sử dụng các chất xúc tác oxyt như MoO_3 / Al_2O_3 . Loại xúc tác này rẻ tiền, bền với lưu huỳnh, song có nhược điểm là hoạt tính

không cao, nên quá trình reforming phải thực hiện ở chế độ cứng (vận tốc thể tích thấp, vào khoảng $0,5 \text{ h}^{-1}$, nhiệt độ cao, vào khoảng 340°C), ở điều kiện này các phản ứng hydrocracking xảy ra mạnh. Để tăng độ chọn lọc của quá trình phải duy trì áp suất thấp ($14 + 20 \text{ at}$). Nhưng sự giảm áp suất lại thúc đẩy quá trình tạo cốc, do vậy không kéo dài được thời gian làm việc của xúc tác. Vì các lý do trên nên hiện nay không sử dụng loại xúc tác này.

Xúc tác $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Al_2O_3 gọi là axit rắn): Xúc tác này được sử dụng cho đến năm 1970. Hàm lượng Pt trong xúc tác từ 0,3 đến 0,8% trọng lượng, nhiệt độ phản ứng là 500°C , áp suất từ 30 đến 35 at. Sau một thời gian làm việc, hoạt tính của xúc tác giảm do độ axit của Al_2O_3 giảm, vì vậy phải tiến hành clo hoá để tăng độ axit.

Ngày nay, người ta đã cải tiến xúc tác reforming bằng cách biến tính xúc tác (khi cho thêm một kim loại (bimetal) hoặc thay đổi chất mang, ví dụ, Pt/SiO_2 ; $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Pt-Re}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Pt-Sn}/\text{SiO}_2$; Pt-Ir /axit rắn).

Mục đích cho thêm kim loại vào là để làm tăng hoạt tính xúc tác hoặc giảm giá thành xúc tác. Ví dụ, khi cho thêm Sn (1/2 lượng), hoạt tính xúc tác không tăng, nhưng giá thành lại giảm đi; khi cho Re thì hoạt tính tăng vì Re có vai trò làm phân tán đều các nguyên tử Pt trên bề mặt axit rắn.

Xúc tác sử dụng cho reforming trong công nghiệp hiện nay là 0,3% Pt + 0,3% Re mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, với diện tích bề mặt khoảng $250 \text{ m}^2/\text{g}$, được bổ sung các hợp chất halogen hữu cơ. Hàm lượng halogen (clo, flo) không chế trong khoảng 0,5 đến 1% trọng lượng.

*** Vai trò xúc tác hai chức năng:**

Xúc tác $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ được gọi là xúc tác hai chức năng (hay lưỡng chức), trong đó:

- Pt mang chức năng oxy hoá khử, xúc tiến cho phản ứng hydro hoá, dehydro hoá để tạo hydrocacbon vòng no và vòng thơm. Hàm lượng Pt vào khoảng 0,3 đến 0,8% trọng lượng. Yêu cầu Pt phải phân tán đều trên bề mặt các axit rắn. Độ phân tán càng cao thì hoạt tính của xúc tác sẽ càng cao, hiệu suất xăng thu được cao và chất lượng xăng thu được tốt hơn.

- Al_2O_3 là chất mang có tính axit, đóng vai trò chức năng axit - bazơ, thúc đẩy phản ứng izome hoá, hydrocracking. Cũng có thể dùng hỗn hợp các

oxýt như Al_2O_3 - SiO_2 . Có thể sử dụng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hoặc $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, bề mặt riêng dao động trong khoảng 200 đến 300 m^2/g . Chất mang Al_2O_3 cần phải tinh khiết (hàm lượng Fe và Na không quá 0,02% trọng lượng). Để clo hoá xúc tác, người ta thường sử dụng các hợp chất như $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_3Cl .

VI.3.2. Các yêu cầu đối với xúc tác reforming

Để có một xúc tác reforming tốt thì xúc tác đó cần có hoạt tính cao đối với các phản ứng tạo hydrocacbon thơm, có đủ hoạt tính đối với các phản ứng đồng phân hoá parafin và có hoạt tính thấp với phản ứng hydrocracking. Ngoài ra còn thể hiện qua các chỉ tiêu sau đây:

- Xúc tác phải có độ chọn lọc cao.
- Xúc tác phải có độ bền nhiệt và khả năng tái sinh tốt.
- Xúc tác phải bền đối với các chất gây ngộ độc, như các hợp chất của S, N, O; nước, muối của các kim loại nặng và các tạp chất khác.
- Xúc tác phải có độ ổn định cao (khả năng bảo toàn hoạt tính ban đầu trong suốt thời gian làm việc).
- Xúc tác có giá thành hạ, dễ chế tạo.

Thông thường, người ta đánh giá chất lượng của xúc tác reforming thông qua các chỉ tiêu: hàm lượng Pt, bề mặt riêng của chất mang, độ bền... Bảng VI.1 cho biết một số đặc trưng của xúc tác reforming.

Bảng VI.1. Một số đặc trưng của xúc tác reforming

Các chỉ số	Xúc tác				
	API-64 (Liên Xô cũ)	8815 CHLB Đức	RY-302 France	RD-150 Mỹ - Đức	R-16 Mỹ
Pt (% trọng lượng)	0,6 ÷ 0,65	0,35	0,58÷0,62	0,37	0,55
Đường kính hạt (μm)	1,8	-	2,2	1,5	1,5÷3,0
Bề mặt riêng (m^2/g)	180	-	240÷280	-	160 ÷ 200
Chỉ số độ bền (kg/mm)	≥ 0,97	-	1,2	-	-
Đường kính lỗ (Å)	-	-	40÷120	40-120	80÷100
Thể tích lỗ (ml/g)	-	-	-	-	0,75÷0,88
Chất kích hoạt	clo	flo	clo	clo	clo

Chú ý: Tất cả các xúc tác trên đều chứa Re (0,5% trọng lượng) trên chất mang Al_2O_3 .

VI.3.3. Nguyên nhân làm giảm hoạt tính xúc tác

Sau một thời gian làm việc, hoạt tính xúc tác bị giảm đáng kể. Muốn nâng cao hiệu quả sử dụng của xúc tác nhằm giảm giá thành sản phẩm thì xúc tác đó phải được tái sinh. Để có biện pháp khôi phục lại hoạt tính của xúc tác một cách hữu hiệu, phải xuất phát từ nguyên nhân gây nên sự mất hoạt tính của xúc tác.

VI.3.3.1. Ảnh hưởng của sự tạo cốc

Trong quá trình phản ứng luôn kèm theo quá trình tạo cốc. Cốc đó sẽ bám dính trên bề mặt xúc tác, làm bít đi các trung tâm hoạt tính, ngăn cách sự tiếp xúc của tác nhân phản ứng với xúc tác làm giảm dần hoạt tính của nó.

VI.3.3.2. Ảnh hưởng độc hại của các chất chứa lưu huỳnh

Các hợp chất của lưu huỳnh làm ngộ độc trung tâm kim loại (Pt), làm ảnh hưởng không tốt đến chức năng khử hydro và vòng hoá. Trong các chất chứa lưu huỳnh, mercaptan (RSH) làm giảm mạnh nhất hoạt tính xúc tác. Khi hoạt tính xúc tác giảm, không những làm giảm hiệu suất xăng, mà cả chất lượng xăng cũng giảm theo. Đặc biệt lưu huỳnh ở dạng H_2S còn gây ăn mòn thiết bị. Do vậy cần phải làm sạch lưu huỳnh ngay từ khi đưa nguyên liệu vào quá trình reforming. Hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu cho phép từ 0,01 đến 0,07% trọng lượng.

VI.3.3.3. Ảnh hưởng độc hại của các hợp chất chứa nitơ

Các chất chứa nitơ thường có tính bazơ, sẽ trung hoà các tâm axit, làm giảm độ axit của chất mang, làm xấu đi các chỉ tiêu của xăng reforming. Vì vậy hàm lượng nitơ cho phép không vượt quá $10^{-4}\%$ trọng lượng.

Bảng VI.2. Ảnh hưởng gây độc xúc tác của các hợp chất nitơ

Chỉ tiêu	Xúc tác chưa bị ngộ độc	Xúc tác sau khi bị ngộ độc
Hàm lượng chất nitơ trong nguyên liệu (mg/l)	1 - 2	6 - 7
Hiệu suất xăng reforming (% TL)	89	85
Trị số octan:		
- Theo phương pháp mô-tơ (không pha chì)	93	89,5
- Theo phương pháp nghiên cứu (có pha 0,8 ml nước chì / 1 lít)	96,5	92,5

VI.3.3.4. Ảnh hưởng độc hại của nước

Nước có mặt trong nguyên liệu sẽ pha loãng các trung tâm axit, làm giảm độ axit của chất mang, đồng thời gây ăn mòn thiết bị. Hàm lượng nước cho phép không được vượt quá $(10 \div 20) \cdot 10^{-4}\%$ trọng lượng.

VI.3.3.5. Ảnh hưởng độc hại của các kim loại

Các hợp chất của chì (Pb), asen (As) gây ngộ độc xúc tác rất mạnh. Người ta thấy rằng, nếu có 0,5% Pb thì xúc tác sẽ không có khả năng tái sinh. Vì vậy hàm lượng cho phép của chì trong xúc tác là 0,02 ppm và của asen là 0,01 ppm.

VI.3.4. Các biện pháp tái sinh xúc tác

Dựa vào các nguyên nhân gây mất hoạt tính xúc tác đã nêu ở trên, trong công nghiệp áp dụng các biện pháp sau đây để tái sinh xúc tác:

VI.3.4.1. Phương pháp oxy hoá

Bản chất của phương pháp là đốt cháy cốc bám trên bề mặt xúc tác bằng oxy của không khí ở nhiệt độ 300 đến 500°C. Đối với các xúc tác bị mất hoạt tính, sau khi tái sinh, sẽ đạt được hoạt tính xấp xỉ ban đầu. Nhưng sau nhiều lần tái sinh, hoạt tính sẽ giảm.

VI.3.4.2. Tái sinh bằng phương pháp khử

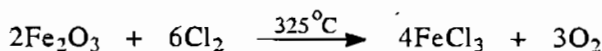
Khi trên bề mặt xúc tác tích tụ nhiều lưu huỳnh, có thể sẽ không loại bỏ được bằng cách đốt, thì sẽ tiếp tục loại bỏ bằng phương pháp khử, (bằng hydro dưới áp suất 20 at, 10% H₂) lúc ấy lưu huỳnh sẽ bị khử thành H₂S và do đó hàm lượng của nó giảm xuống chỉ còn 0,03 đến 0,05% trọng lượng. Ví dụ, với xúc tác AΠ-56 của Nga, sau khi khử, hoạt tính xúc tác tăng lên 56 lần nhiều hơn so với tái sinh bằng phương pháp oxy hoá.

VI.3.4.3. Tái sinh bằng phương pháp oxyclo hoá

Theo thời gian làm việc, lượng clo trên chất mang bị mất dần; người ta phải cho thêm clo ở dạng các hợp chất hữu cơ vào vùng phản ứng theo nguyên liệu. Ngoài ra còn tiến hành clo hoá chất xúc tác trong giai đoạn nung của quá trình tái sinh xúc tác, lúc này có thể cho clo vào ở dạng khí.

Ví dụ, xúc tác Al₂O₃ đã làm việc 15.000 giờ, cho xúc tác này tái sinh bằng phương pháp oxy hoá với hỗn hợp nitơ - oxy có hàm lượng oxy từ 1 đến 1,5% thể tích, ở điều kiện 7 đến 10 at và tăng dần nhiệt độ lên 500°C. Xúc

tác sau khi đã đốt cốc, đem clo hoá ở điều kiện áp suất khí quyển trong môi trường không khí, chứa 0,4 đến 0,5% thể tích clo, sao cho clo khí được bão hoà trong xúc tác. Kết quả sau khi clo hoá thấy hàm lượng clo trong xúc tác tăng từ 0,07 đến 0,8 % trọng lượng, còn hàm lượng sắt giảm từ 1,0 xuống còn 0,15% trọng lượng. Việc giảm hàm lượng Fe trong xúc tác là do đã xảy ra phản ứng sau:



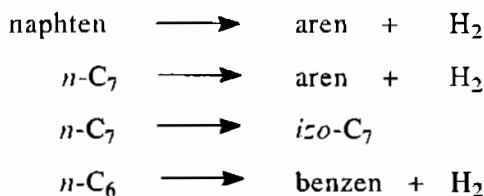
Chú ý: Hàm lượng clo trong xúc tác không nên cao quá, ví dụ, nếu clo chiếm 1,4% trọng lượng thì khả năng phân huỷ tăng lên mạnh, điều đó dẫn đến tăng hiệu suất khí, điều này không mong muốn đối với quá trình reforming. Qua thực nghiệm thấy rằng, chế độ tái sinh xúc tác bằng clo như sau:

- Tốc độ thể tích nạp không khí (h^{-1})	1000
- Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	500
- Thời gian tái sinh (h)	6
- Nồng độ clo trong không khí (% trọng lượng)	$0,4 \div 0,5$

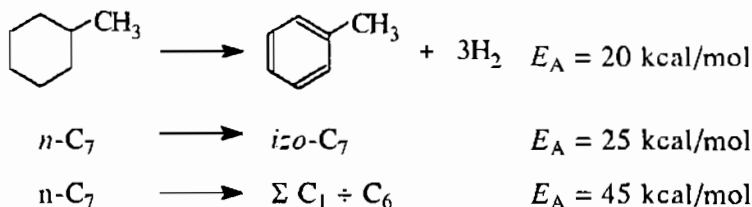
Hàm lượng clo trong xúc tác tối ưu nhất trong khoảng 0,8 đến 0,9% trọng lượng.

VI.4. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG REFORMING

Có thể tóm tắt các phản ứng chính của quá trình reforming như sau:



Năng lượng hoạt hoá của các phản ứng có các giá trị trong khoảng 20 đến 45 kcal/mol:

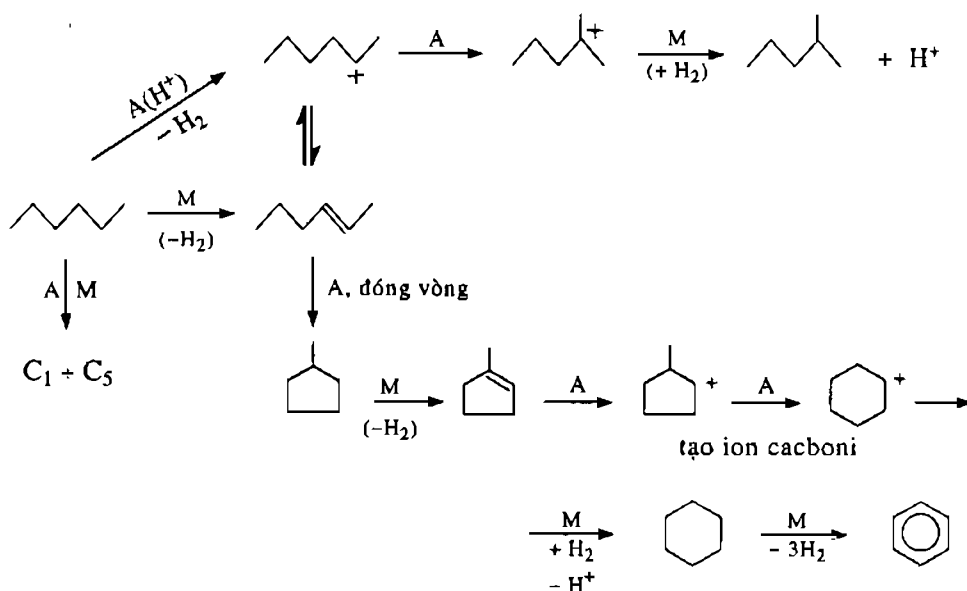




→ cốc

$$E_A = 30 \text{ kcal/mol}$$

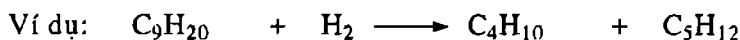
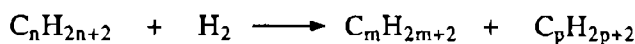
Ta xét sơ đồ reforming *n*-hexan:



M – trung tâm kim loại; A – trung tâm axit

Theo sơ đồ này ta thấy, từ *n*-hexan, sau quá trình reforming đã thu được *iso*-hexan, xyclohexan, benzen, metyl xyclopentan. Tất cả các chất này đều là các cấu tử cao octan, vậy có nghĩa là thu được xăng có trị số octan cao.

Ngoài các phản ứng chính ở trên, còn xảy ra một lượng đáng kể các phản ứng hydrocracking:

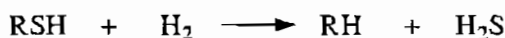


Các hydrocarbon có phân tử lượng lớn dễ bị hydrocracking hơn các hydrocarbon có phân tử lượng nhỏ. Các phản ứng này một mặt cũng có tác dụng tích cực làm tăng hiệu suất xăng và trị số octan của xăng (do tạo ra *iso*-parafin). Nhưng nếu phản ứng thực hiện ở điều kiện cứng, các hydrocarbon có phân tử lượng nhỏ cũng bị hydrocracking, làm cho hiệu suất khí và cốc tăng lên, do vậy lại có tác dụng tiêu cực.

Độ axit của xúc tác có ảnh hưởng lớn đến phản ứng hydrocracking: Độ axit càng lớn thì phản ứng hydrocracking xảy ra càng mạnh, từ đó giải thích tại sao người ta không dùng aluminosilicat làm chất mang mà dùng Al_2O_3 , (Al_2O_3 có độ axit nhỏ hơn).

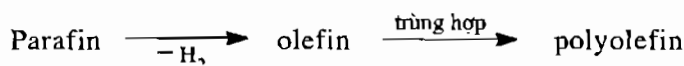
* Các phản ứng phụ đi kèm theo quá trình reforming cũng có những ảnh hưởng lợi hại nhất định.

Phản ứng hydro hoá các hợp chất chứa O, N, S, dễ dàng xảy ra trên xúc tác có hoạt tính hydro hoá ở nhiệt độ 300 đến 500°C và áp suất 14 đến 70 at, tạo thành các hợp chất H_2S , NH_3 , H_2O có thể tách được chúng ra khỏi sản phẩm:



Khi hàm lượng S có trong nguyên liệu từ 0,1 đến 0,5% trọng lượng, có thể làm sạch nguyên liệu đến 0,01 ÷ 0,05% bằng cách thực hiện các phản ứng trên.

Các phản ứng trùng hợp hydrocacbon không no tạo ra các olefin và polyolefin là điều không mong muốn:



Nhiệt độ càng cao lượng olefin tạo ra càng nhiều, dẫn đến phản ứng trùng hợp càng tăng.

Phản ứng ngưng tụ tạo cốc gây ảnh hưởng không tốt đối với xúc tác:



Phản ứng hydrocracking tạo khí xảy ra khi tăng áp suất hydro có thể làm hạn chế phản ứng ngưng tụ và tạo cốc. Tuy nhiên, nếu áp suất H_2 quá lớn, phản ứng hydrocracking lại xảy ra mạnh và cân bằng của phản ứng xyclohexan tạo thành benzen sẽ chuyển dịch về bên trái, tức là giảm bớt hàm lượng hydrocacbon thơm. Vì những lý do trên, phải lựa chọn điều kiện, chế độ reforming cho thích hợp để hạn chế sản phẩm phụ không mong muốn.

VI.5. NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM THU CỦA QUÁ TRÌNH

VI.5.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu của quá trình reforming là các phân đoạn xăng chưng cất

trực tiếp, có giới hạn sôi từ 60 đến 210°C, xăng của quá trình cracking nhiệt hoặc có thể sử dụng phân đoạn xăng của quá trình thứ cấp.

Tùy thuộc vào mục đích của quá trình reforming xúc tác để nhận xăng có trị số octan cao hay nhận các hydrocacbon thơm riêng rẽ mà chọn giới hạn sôi của phân đoạn xăng làm nguyên liệu khác nhau.

Để sản xuất xăng có trị số octan cao, người ta dùng phân đoạn xăng có giới hạn sôi từ 85 đến 180°C, phân đoạn này cho phép sản xuất xăng có trị số octan cao và hạn chế tạo cốc.

Để sản xuất các hydrocacbon thơm riêng rẽ, người ta sử dụng các phân đoạn xăng hẹp:

- Để sản xuất benzen dùng xăng có nhiệt độ sôi $62 \div 85^\circ\text{C}$;
- Để sản xuất toluen dùng xăng có nhiệt độ sôi $85 \div 120^\circ\text{C}$;
- Để sản xuất xylen dùng xăng có nhiệt độ sôi $120 \div 140^\circ\text{C}$.

VI.5.2. Sản phẩm thu

Sản phẩm thu của quá trình reforming bao gồm xăng có trị số octan cao, các hydrocacbon thơm và khí H_2 , trong đó xăng có trị số octan cao là sản phẩm quan trọng nhất.

a. Xăng có trị số octan cao

Chất lượng xăng phụ thuộc vào chất lượng của nguyên liệu và phụ thuộc vào xúc tác. Bảng VI.3 đưa ra ví dụ về sự phụ thuộc chất lượng xăng vào thành phần nguyên liệu.

Từ bảng VI.3 ta thấy, nếu xăng có cùng trị số octan thì xăng nhận được từ nguyên liệu có hàm lượng parafin thấp có thành phần phân đoạn nặng hơn so với xăng nhận được từ nguyên liệu có hàm lượng parafin cao.

Tùy thuộc vào nguyên liệu ban đầu và chế độ công nghệ của quá trình, có thể nhận được xăng có trị số octan cao, có thể đạt từ 100 đến 105.

Thành phần của xăng reforming xúc tác như sau: olefin không quá 3%, naphten không quá 10%, còn lại là *iso*-parafin và aromat.

Số liệu trên cho thấy, xăng reforming xúc tác có chất lượng rất cao, đặc biệt hàm lượng olefin thấp (<3%) cho phép sử dụng làm xăng máy bay. Tuy nhiên nhược điểm của xăng này là trị số octan phân bố không đồng đều trong khắp khoảng nhiệt độ sôi của xăng, do vậy thường phải pha trộn thêm các thành phần nhẹ có trị số octan cao vào xăng để nâng cao chỉ tiêu này.

Bảng VI.3. Tính chất của xăng reforming

Các thông số	Hàm lượng parafin trong nguyên liệu (%)			
	65%		< 40%	
Trọng lượng riêng ở 20°C (g/cm ³)	0,785	0,783	0,796	0,772
Thành phần phân đoạn (°C)				
- Nhiệt độ sôi đầu	49	42	58	58
- Nhiệt độ sôi 10%	82	76	97	110
- Nhiệt độ sôi 50%	135	137	141	141
- Nhiệt độ sôi 90%	172	170	171	168
- Nhiệt độ sôi cuối	202	214	199	205
Thành phần hoá học (% trọng lượng)				
- Hydrocacbon không no	2,2	0,9	1,0	0,5
- Hydrocacbon thơm	59,0	65,4	62	68,5
- Parafin + naphten	38,8	33,7	37	31
Trị số octan				
- Phương pháp mô tơ MON	80	85	80	85
- Phương pháp nghiên cứu RON	89	95	89	95

b. Sản phẩm hydrocacbon thơm

Các hydrocacbon thơm nhận được từ quá trình reforming xúc tác là benzen, toluen, xylen (gọi tắt là BTX), được dùng làm nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ hoá dầu.

- Từ benzen, điều chế được phenol, là nguyên liệu cho công nghiệp sản xuất sợi polyamit, capron.
- Từ *m*-xylen, điều chế được *p*-xylen, làm nguyên liệu sản xuất sợi nilon polyeste.
- Từ *m*-xylen điều chế được *o*-xylen, là nguyên liệu để tổng hợp anhydric phtalic.

Sản phẩm BTX dùng làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu phải có độ tinh khiết cao, không lẫn tạp chất, nên thông thường phải tách thành các cấu tử riêng biệt. Có thể tách bằng các phương pháp:

- Phân chia (chưng cất đẳng phí)
- Dùng chất hấp thụ sau đó kết tinh để tách.

c. Sản phẩm khí chứa hydro

Trong khí reforming xúc tác chứa 70 đến 90% thể tích hydro, khí này được sử dụng một phần để tuần hoàn lại thiết bị phản ứng, một phần đưa ra khỏi hệ thống làm sạch, rồi sử dụng cho một số quá trình như hydrocracking để sản xuất dầu nhờn.

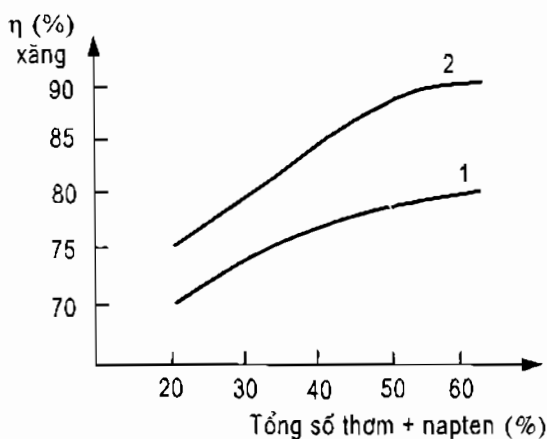
Đây là nguồn thu hydro rẻ tiền, khi quá trình reforming xúc tác phát triển thì thúc đẩy các quá trình sử dụng H_2 phát triển theo. Thông thường hàm lượng H_2 thu được từ 81 đến 93% (thể tích).

VI.6. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

VI.6.1. Ảnh hưởng của nguyên liệu

Tuỳ theo mục đích của quá trình reforming mà chọn nguyên liệu cho thích hợp.

Để nhận xăng có trị số octan cao; chọn nguyên liệu có nhiệt độ sôi trong khoảng 85 đến 180°C. Nếu nhiệt độ sôi thấp hơn 85°C (nguyên liệu nhẹ) thì khi bị hydrocracking sẽ tạo nhiều khí, là sản phẩm không mong muốn của quá trình. Nếu chọn xăng có nhiệt độ sôi đến 220°C sẽ dẫn đến phản ứng trùng hợp tạo cốc bám trên xúc tác, làm giảm hiệu quả của xúc tác.



Hình VI.1. Ảnh hưởng thành phần hydrocacbon của nguyên liệu đến hiệu suất xăng.

1- Phân đoạn 85 ÷ 105°C; 2- Phân đoạn 105 ÷ 180°C.

Ngoài ra, thành phần hydrocacbon trong nguyên liệu cũng có ảnh hưởng rất lớn, nếu tổng hàm lượng naphten và aromat càng nhiều thì hiệu suất xăng càng cao (hình VI.1).

Để nhận hydrocacbon thơm BTX làm nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ hoá dầu người ta chọn xăng nguyên liệu có nhiệt độ sôi hẹp.

VI.6.2. Ảnh hưởng của áp suất

Quá trình reforming đều có kèm theo quá trình tăng thể tích như khử hydro của naphten, vòng hoá.

Theo quan điểm nhiệt động học, áp suất cao sẽ cản trở các phản ứng tăng thể tích, có nghĩa là cản trở sự tạo thành hydrocacbon thơm. Nhưng nếu áp suất thấp thì phản ứng cracking xảy ra mạnh, dẫn đến tạo cốc nhiều, vì vậy người ta phải khống chế áp suất cao vừa phải, để hàm lượng hydrocacbon thơm cao, đồng thời tránh tạo nhiều cốc.

Trước đây với công nghệ xúc tác cố định, quá trình reforming thường được tiến hành ở áp suất $30 \div 40$ at để tránh tạo cốc. Ngày nay với công nghệ xúc tác chuyển động và tái sinh liên tục có thể thực hiện phản ứng ở áp suất thấp, từ $3 \div 4$ at. Với điều kiện này, cân bằng phản ứng chuyển dịch về phía tạo nhiều hydrocacbon thơm, làm cho xăng có trị số octan cao.

Áp suất trong hệ thống ảnh hưởng đến hiệu suất tạo hydrocacbon thơm và trị số octan của xăng, ngoài ra còn ảnh hưởng đến việc tạo ra hydro và thời gian làm việc của xúc tác (bảng VI.4).

Bảng VI.4. Ảnh hưởng của áp suất tới các chỉ tiêu của xăng

Chỉ tiêu	35 at	49 at	63 at
1. Hiệu suất sản phẩm tính theo nguyên liệu			
- Xăng đã khử propan	92,6	92,9	93,2
- Xăng với áp suất hơi bão hoà, % V (520 mmHg)	95,5	95,7	96
2. Hydro m^3/m^3 (% TL)	1,4	1,0	0,6
3. Đặc tính của xăng với áp suất hơi bão hoà (520 mmHg)			
4. Trị số octan theo phương pháp nghiên cứu RON	85,1	84,1	84,8
5. Hàm lượng hydrocacbon thơm (% V)	53,9	47,9	45,4

Trong điều kiện làm việc của quá trình không đổi, khi tăng áp suất thì vận tốc các phản ứng hydrocracking và khử alkyl sẽ tăng lên, trong trường hợp này cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo parafin.

Khi giảm áp suất trong hệ thống, dẫn đến giảm áp suất riêng phần của hydro, làm tăng mức độ thơm hoá các hydrocacbon parafin và naphten.

VI.6.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Quá trình reforming xúc tác tiến hành trong điều kiện nhiệt độ nằm trong giới hạn từ 470 đến 525°C. Khi điều kiện áp suất và tốc độ thể tích không đổi, nếu giảm nhiệt độ sẽ dẫn đến tăng hiệu suất xăng, giảm hiệu suất khí, giảm việc tạo cốc, đồng thời lại giảm lượng hydrocacbon thơm.

Ngược lại, nếu tăng nhiệt độ, dẫn đến tăng sự tạo thành hydrocacbon thơm, giảm hiệu suất xăng, giảm nồng độ hydro trong khí tuần hoàn (vì khi nhiệt độ cao, thuận lợi cho các phản ứng hydro hoá và khử hydro vòng hoá) tạo hydrocacbon thơm. Song bên cạnh đó cũng tăng cường các phản ứng hydrocracking làm cho hiệu suất khí tăng lên, do vậy mức độ hoá cốc cũng tăng.

Như vậy, khi nhiệt độ tăng thì lượng hydrocacbon thơm tạo thành cũng tăng làm cho trị số octan của xăng tăng. Nhưng nhiệt độ cũng chỉ tăng đến giới hạn cho phép, nếu tăng quá cao thì việc tạo cốc tăng, dẫn đến giảm hoạt tính và giảm thời gian làm việc của xúc tác.

Bảng VI.5. Sự phụ thuộc hiệu suất và chất lượng của sản phẩm reforming xúc tác vào nhiệt độ

Chỉ tiêu	Nhiệt độ (°C)			
	435	450	465	480
Hiệu suất xăng đã khử propan	98	96,8	95	91,6
Hàm lượng phân đoạn có T ^o , đến 100°C, %V	34	36	41	46
Áp suất hơi bão hoà của xăng (mmHg)	310	350	430	590
Trị số octan theo phương pháp nghiên cứu (không pha nước chì)	67,5	74	80,5	89
Hàm lượng hydrocacbon thơm trong xăng, %V	19	27	35	45

VI.6.4. Ảnh hưởng của lưu lượng nguyên liệu

Khi tăng lưu lượng nguyên liệu hoặc giảm lượng chất xúc tác trong các thiết bị phản ứng, sẽ làm giảm thời gian tiếp xúc của các chất tham gia phản ứng và chất trung gian với chất xúc tác, làm tăng hiệu suất xăng và tăng hàm lượng hydro trong khí tuần hoàn, giảm hiệu suất hydrocacbon thơm, dẫn đến trị số octan giảm.

Vì khi tăng tốc độ thể tích (tăng lưu lượng) các phản ứng khử hydro của naphten, hydrocracking các parafin nặng, đồng phân hoá butan và pentan sẽ chiếm ưu thế và xảy ra nhanh hơn. Còn các phản ứng đòi hỏi thời gian lớn như khử hydro - vòng hoá parafin, khử alkyl và hydrocracking các hydrocacbon nhẹ sẽ xảy ra yếu hơn. Từ phân tích trên ta thấy rằng:

Nếu mục đích của quá trình reforming xúc tác là để nhận BTX, quá trình phải tiến hành ở điều kiện thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng ngắn, có nghĩa là tốc độ thể tích khi sử dụng nguyên liệu phải lớn, nhiệt độ sử dụng trung bình, áp suất thấp (10 đến 20 at).

**** Hiệu ứng nhiệt của quá trình***

Các phản ứng chủ yếu của quá trình reforming xúc tác là phản ứng khử hydro của các parafin và naphten thành hydrocacbon thơm. Các phản ứng này kèm theo sự thu nhiệt.

Ngoài ra, còn phản ứng hydrocracking, các phản ứng này tỏa nhiệt. Hiệu ứng của quá trình được xác định bởi độ sâu của các loại phản ứng trên (những phản ứng khác không đáng kể).

Do các phản ứng khử hydro các naphten xảy ra nhanh hơn nhiều so với khử hydro vòng hoá nên hiệu ứng nhiệt phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng các naphten trong nguyên liệu. Nhưng đến giai đoạn cuối, khi các phản ứng thơm hoá đầu hầu như đã cân bằng thì vai trò của phản ứng hydrocracking quyết định hiệu ứng nhiệt ở giai đoạn này. Người ta nhận thấy nhiệt độ giảm đi rõ rệt ở các thiết bị phản ứng cuối trong hệ thống reforming xúc tác.

VI.7. TIẾN BỘ VỀ CÔNG NGHỆ REFORMING XÚC TÁC

Trước đây, quá trình reforming xúc tác được thực hiện trong thiết bị với lớp xúc tác cố định. Công nghệ này cho năng suất thiết bị rất thấp, khi xúc tác bị mất hoạt tính (do cốc tạo thành tích tụ trên bề mặt xúc tác) thì phải dừng phản ứng lại để tái sinh. Điều này đòi hỏi khi chế tạo xúc tác phải chú

ý đến nhiều thông số như: hoạt tính, thời gian làm việc, và như vậy sẽ không chọn được một xúc tác có hoạt tính cực đại.

Ngày nay, quá trình reforming không ngừng được cải tiến, phát triển cả về xúc tác và công nghệ nhằm nâng cao hiệu suất và chất lượng xăng.

Về xúc tác, xu hướng phát triển xúc tác đa kim loại, thêm các nguyên tố đất hiếm như Re vào để tăng độ phân tán của Pt, dẫn đến tăng trị số octan của xăng reforming.

Về công nghệ, chuyển sang công nghệ reforming với lớp xúc tác chuyển động có tái sinh liên tục xúc tác, điển hình là công nghệ của UOP. Với cách này, năng suất thiết bị đạt tối đa, xúc tác luôn được tái sinh nên đảm bảo hoạt tính trong suốt quá trình phản ứng, xăng thu được có trị số octan rất cao. Mặt khác, với công nghệ và xúc tác ngày càng cải tiến của UOP, có thể thực hiện phản ứng reforming ở điều kiện áp suất thấp 3,5 - 4 at mà vẫn tránh được tạo cốc. Áp suất thấp thì sự tạo hydrocarbon thơm sẽ nhiều hơn dẫn đến xăng có trị số octan sẽ cao hơn.

Từ năm 1990 trở lại đây người ta còn phát triển thêm công nghệ New Reforming với xúc tác zeolit, nhằm chuyển hoá các parafin và olefin nhẹ thành hydrocarbon thơm, là các cấu tử cao octan và nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu. Tất cả các tiến bộ trên đã tạo cơ sở thúc đẩy nền công nghiệp dầu khí phát triển ngày càng mạnh mẽ.

VI.8. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CỦA XÚC TÁC

Để xác định các tính chất của xúc tác, nhằm chế tạo được một loại xúc tác tối ưu, sử dụng hợp lý và có hiệu quả, thông thường phải nghiên cứu các vấn đề sau đây:

Xác định độ phân tán của Pt trên chất mang. Độ phân tán càng cao, hoạt tính xúc tác càng cao.

- Độ phân tán được xác định bằng phương pháp hấp phụ theo sơ đồ hấp phụ Macben, dùng chất hấp phụ là CO.
- Xác định bằng phổ hồng ngoại IR: dùng chất dò là CO, dựa vào liên kết hấp phụ của CO với Pt để biết được số phân tử CO hấp phụ, từ đó chỉ ra được liên kết kim loại - cacbon (bảng VI.6), có nghĩa là xác định được độ phân tán của Pt.

Xác định trạng thái hoá trị của xúc tác bằng phương pháp dùng phổ Röntgen.

Xác định bề mặt riêng của xúc tác bằng phương pháp sắc ký khí.

Bảng VI.6. Xác định độ phân tán Pt bằng phương pháp IR, dùng chất dò là CO

Kim loại	Chất mang	Độ dài bước sóng (cm^{-1})	Cấu trúc
Pt	SiO_2	2075 1850	$\text{Pt}=\text{C}=\text{O}$ $\text{Pt} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$
Pd	SiO_2	2050 1900 1830	$\text{Pd}=\text{C}=\text{O}$ $\text{Pd} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$
Ni	SiO_2	2030 1905	$\text{Ni}=\text{C}=\text{O}$ $\text{Ni} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$

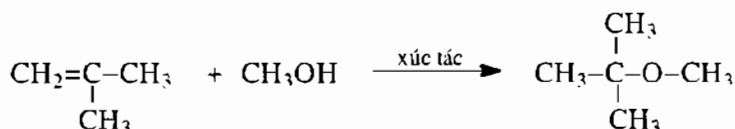
Chương VII

QUÁ TRÌNH IZOME HOÁ

VII.1. KHÁI NIỆM

Izome hoá là quá trình nhằm biến đổi các hydrocacbon mạch thẳng thành mạch nhánh. Quá trình này thường áp dụng để nâng cao trị số octan của xăng. Mặt khác, cũng là phương pháp để tạo ra các cấu tử cao octan pha vào xăng nhằm nâng cao chất lượng.

Đặc biệt, phản ứng có ý nghĩa quan trọng trong lọc dầu là izome hoá *n*-butan thành *izo*-buten, là cấu tử ban đầu để tổng hợp MTBE làm phụ gia tái tạo lại xăng. Đây là phản ứng vừa isome hoá, vừa dehydro hoá.



Ngoài ra, isome hoá còn bao gồm phản ứng biến đổi vị trí nhóm thế trong vòng benzen.

VII.2. XÚC TÁC QUÁ TRÌNH IZOME HOÁ

Xúc tác cho quá trình izome hoá thuộc loại xúc tác thúc đẩy phản ứng tạo thành ion cacboni, tức là các xúc tác có tính axit. Có thể chia thành 3 nhóm xúc tác sau.

VII.2.1. Xúc tác pha lỏng

Trước đây người ta dùng xúc tác axit Lewis như AlCl_3 , được hoạt hoá bằng HCl . Gần đây người ta dùng xúc tác trên cơ sở AlBr_3 và hỗn hợp $\text{AlCl}_3 + \text{SbCl}_3$, ưu điểm của xúc tác mới này là có hoạt tính cao, ở nhiệt độ 93°C đã hầu như chuyển hoá hoàn toàn các parafin $\text{C}_5 \div \text{C}_6$ thành *izo*-parafin. Nhược điểm của xúc tác này là mau mất hoạt tính, độ chọn lọc thấp và dễ tự phân huỷ. Độ axit mạnh của xúc tác dễ gây ăn mòn thiết bị.

Ngoài ra còn có thể dùng một số xúc tác axit sau đây:

H_3PO_4 ở $26 \div 135^\circ\text{C}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ở 76°C để izome hoá buten-1 vào buten-2;

H₃PO₄/chất mang là đất nung ở 325 ÷ 360°C để izome hoá *n*-alken vào *izo*-alken.

VII.2.2. Xúc tác axit rắn

BeO : biến đổi xyclohexen thành metylxyclopenten ở 450°C.

Cr₂O₃ : biến đổi hexadien-1,5 thành hexadien-2,4 ở 225 ÷ 250°C.

ThO₂ : izome hoá olefin ở 398 ÷ 440°C.

TiO₂ : biến đổi heptylen thành metylxyclohexen ở 450°C.

Al₂O₃ - Cr₂O₃ , Al₂O₃ - Fe₂O₃ , Al₂O₃ - Co , Al₂O₃ - MnO₂ (tất cả đều có tỷ lệ theo trọng lượng là 4 : 1); izome hoá metylbutylen ở 294 ÷ 370°C.

Al₂O₃ - Mo₂O₃ : biến đổi *n*-pentan thành *izo*-pentan ở 460°C.

Cr₂O₃ - Fe₂O₃ : chuyển vị nối đôi, nối ba trong hợp chất không no (ở 220 ÷ 300°C) mà không thay đổi cấu trúc mạch cacbon.

MoS₃ : biến đổi *n*-parafin thành *izo*-parafin, xyclohexan thành metylxyclopentan.

Al₂O₃ - V₂O₅ : biến đổi xyclohexen thành metylxyclopenten.

Zeolit các loại: isome hoá hydrocacbon thơm.

VII.2.3. Xúc tác lưỡng chức

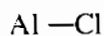
Đó là các loại xúc tác tương tự như xúc tác reforming Pt/Al₂O₃. Với xúc tác này có thể tạo ra ngay R⁺ ở 50°C (nhiệt độ phản ứng nói chung nhỏ hơn 150°C).

Sau này người ta dùng xúc tác Pt/mordenit, hoặc Pt/zeolit khác. Với xúc tác đó, phản ứng phải thực hiện ở 250°C. Nhưng phổ biến vẫn là loại xúc tác Pt/Al₂O₃ , có 7% Cl₂ trên xúc tác. Dùng CCl₄ để clo hoá.

Sự khác nhau giữa xúc tác izome hoá và xúc tác reforming ở chỗ:

- Xúc tác reforming Pt/ Al₂O₃.Cl (Pt 0,3%, lượng clo ít).
- Xúc tác izome hoá Pt/ Al₂O₃.Cl (Pt 0,3%, lượng clo nhiều hơn).

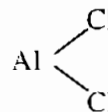
Reforming



lực axit yếu hơn

(1 nguyên tử Cl cho 1 nguyên tử Al)

Izome hoá



lực axit mạnh hơn

(2 nguyên tử Cl cho 1 nguyên tử Al)

- Chất mang Al₂O₃ thường ở dạng γ và η.

Zeolit là một trong các axit rắn, nó có đặc tính rất quý là: độ axit cao, lỗ xốp lớn, là một rây phân tử, do vậy cho phép ta tách được các phân tử có kích thước khác nhau. Tốt hơn cả là dùng xúc tác zeolit ZMS-5 của hãng Mobile Oil (Mỹ).

Một số đặc trưng của hệ xúc tác izome hoá được thể hiện ở bảng VII.1.

Bảng VII.1. Đặc trưng của xúc tác izome hoá

Xúc tác	Nhiệt độ phản ứng khi sử dụng	
Friedel - Crafts AlCl_3 , AlBr_3	$80 \div 100^\circ\text{C}$	pha lỏng, gây ăn mòn thiết bị
Oxyt Al_2O_3 , Cr_2O_3 , BeO	$200 \div 450^\circ\text{C}$	pha hơi
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$350 \div 500^\circ\text{C}$	
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ clo hoá	$80 \div 150^\circ\text{C}$	
Pt/zeolit	$250 \div 300^\circ\text{C}$	
Pt (0,3%) / mordenit	$250 \div 270^\circ\text{C}$	
$\text{Pt}/\text{zeolit-X}$	$300 \div 330^\circ\text{C}$	
$\text{Pd}/\text{zeolit-Y}$		
$\text{Pt}/\text{ZSM-5}$		

Do xúc tác izome hoá cần lực axit mạnh hơn nên sử dụng zeolit, còn quá trình reforming chỉ sử dụng Al_2O_3 có lực axit yếu hơn.

VII.3. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG IZOME HOÁ

Các quá trình chế biến dầu có thể được thực hiện trong pha lỏng hoặc pha hơi.

Quá trình thực hiện trong pha lỏng với xúc tác Friedel - Crafts (AlCl_3) ở nhiệt độ $80 \div 100^\circ\text{C}$ ít được phổ biến.

Quá trình thực hiện trong pha hơi là quá trình rất phổ biến với xúc tác oxyt, axit rắn hoặc xúc tác lưỡng chức ở nhiệt độ cao, do vậy ta xét cơ chế của quá trình này.

VII.3.1. Izome hoá *n*-parafin

Quá trình izome hoá bao gồm *n*-parafin thành *iso*-parafin và *n*-parafin thành *iso*-olefin.

Ví dụ 1:

Cách 1: *Cách 2:*

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ $\xrightarrow{\text{M} \cdot -\text{H}_2}$

$\downarrow \text{A(H}^+) -\text{H}_2$ $\xrightarrow{\text{A(H}^+)}$

$\text{CH}_3\text{--C}^+\text{H--CH}_2\text{--CH}_3$ $\text{CH}_3\text{--}\dot{\text{C}}\text{H=CH--CH}_3$

$\downarrow \text{A(H}^+) -\text{H}_2$ \swarrow

$\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_3$ \searrow

$\text{CH}_3\text{--CH--CH}_2$
cơ chế xyclopropan

\swarrow \rightarrow

$\text{CH}_3\text{--CH--CH}_3$ $\text{CH}_3\text{--CH--C}^+\text{H}_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$

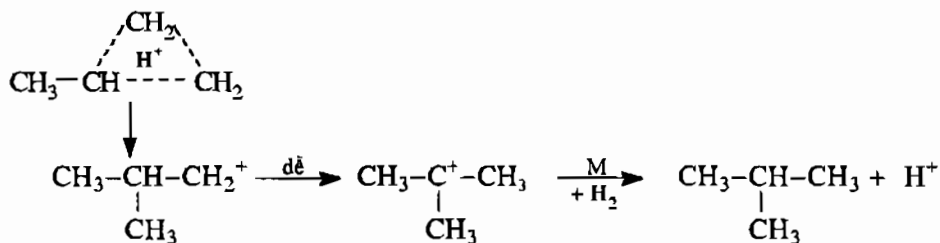
\downarrow \downarrow

$\text{CH}_3\text{--CH--CH}_3$ $\text{CH}_3\text{--C}^+\text{--CH}_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$

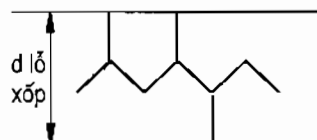
$\xleftarrow[\sim \text{H}^+]{\text{M, + H}_2}$ $\downarrow \text{A(H}^+) -\text{H}_2$

$\text{CH}_3\text{--C=CH}_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$

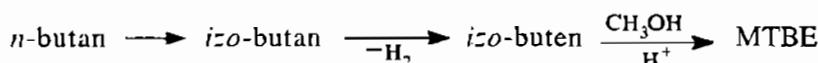
Theo cơ chế trên, xyclopropan khi mở vòng tạo thành C^+ bậc 1, tốc độ tạo thành C^+ bậc 1 rất nhỏ, sau đó chuyển sang C^+ bậc 3 với tốc độ rất lớn:


$$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} + \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C}-\text{C} \\ | \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C} \quad \quad \quad \end{array} \xrightarrow{\text{dùr mach } \beta} 2\text{C}_4$$

Trong hai cơ chế trên, cơ chế lưỡng phân tử dễ xảy ra hơn. Tuy nhiên sản phẩm trung gian của cơ chế này (dime) có kích thước lớn. Nếu chất xúc tác có lỗ xốp nhỏ hơn kích thước của dime thì phản ứng này không xảy ra được. Do vậy muốn tăng độ chọn lọc, phải chọn xúc tác có kích thước phù hợp. Xúc tác thường dùng trong công nghiệp là zeolit Feriorit (có $d = 5 \text{ \AA}$, độ axit tương đương độ axit của ZSM-5).



Iso-butan là cấu tử rất quan trọng vì từ đó, bằng cách dehydro hoá thu *iso*-buten, là nguyên liệu để sản xuất MTBE. Sơ đồ phản ứng như sau:



Phản ứng có thể xảy ra trên xúc tác axit rắn, điển hình là zeolit. Ví dụ trong bảng VII.2 cho biết, với xúc tác là zeolit mordenit, độ chọn lọc của *iso*-butan có thể đạt tới 74%.

Bảng VII.2. Izome hoá *n*-butan trên mordenit ở 250°C và 1 at

Thời gian trong dòng (phút)	5	20	25
Độ chuyển hoá (%)	60	22	15
Độ chọn lọc (%):			
<i>iso</i> -butan	49	65	74
C ₃	35	22	21
C ₅	16	13	5

Nhiều nhà nghiên cứu chỉ ra rằng, oxyt zirconit được sunfat hoá có thể izome hoá butan thành *iso*-butan ở nhiệt độ từ 100°C đến 150°C (bảng VII.3).

Bảng VII.3. Izome hoá *n*-butan trên xúc tác SO_4^{2-}/ZnO_2 trong dòng nitơ

Nhiệt độ phản ứng (°C)	150			250		
Hiệu suất (%)	<i>iso</i> -C ₄	C ₃	C ₅	<i>iso</i> -C ₄	C ₃	C ₅
Thời gian trong dòng (phút):						
5	24,7	7,5	1	36,5	8,6	4,2
20	17,9	0,7	0	23,9	2,2	1,2
35	15,5	0,6	0	19,6	1,4	1,4
50	14,4	0,5	0	16,8	1,1	0,7

Khi thêm Fe và Mn vào oxyt zirconium làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác, nhưng không cải thiện thời gian làm việc của xúc tác. Ngược lại, thêm Pt làm tăng độ chọn lọc thành *iso*-butan và cả thời gian làm việc của xúc tác (bảng VII.4).

Bảng VII.4. Izome hoá *n*-butan trên xúc tác $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ trong dòng hydro

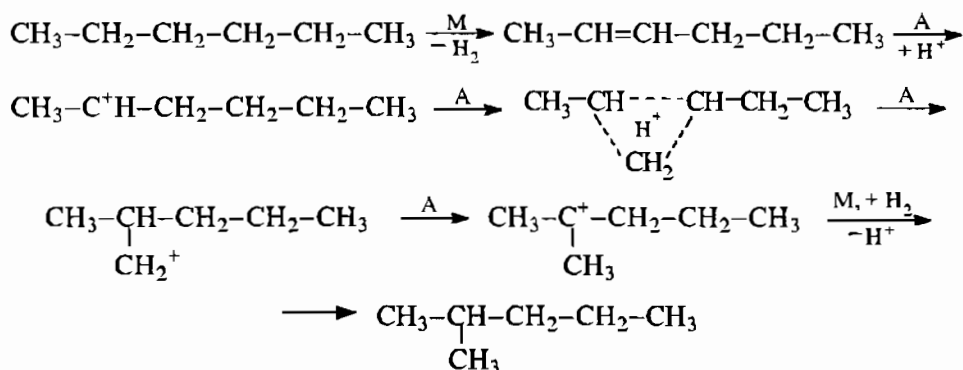
Mẫu	C_4/H_2 (g.h/mol)	Thời gian phản ứng (phút)					
		5		35		65	
		X	S_i	X	S_i	X	S_i
$\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	5/1	33	88	25	91	24	92
	1/1	32	91	31	95	33	95
	1/3	33	100	37	100	37	100

(*) X : độ chuyển hoá; S_i : độ chọn lọc

Ví dụ 2:

Izome hoá: n -hexan \longrightarrow *iso*-hexan

Cơ chế phản ứng như sau: Giai đoạn 1 tạo olefin, xúc tiến cho quá trình này là các tâm kim loại trong xúc tác Pt. Sau đó tiếp đến giai đoạn 2 là quá trình đồng phân hoá, xảy ra trên các tâm axit Lewis:



Tóm lại, xúc tác cho izome hoá tương tự như xúc tác cho reforming, xúc tác hai chức năng, vì izome hoá thường xảy ra qua hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: Tách hydro (lúc này vai trò xúc tác là tâm kim loại M).

Giai đoạn 2: Đồng phân hoá (vai trò xúc tác là các tâm axit A).

VII.3.2. Izome hoá các hydrocacbon thơm

Một số quá trình izome hoá khác có ứng dụng trong hoá dầu là izome hoá các hydrocacbon thơm, chủ yếu là *m*-xylen tạo *p*-, *o*-xylen là các sản phẩm có giá trị cho tổng hợp hoá dầu.

Để izome hoá alkyl benzen, vai trò của các axit rắn rất quan trọng, ta hãy xét các thông số sau:

Kích thước động học của các phân tử:

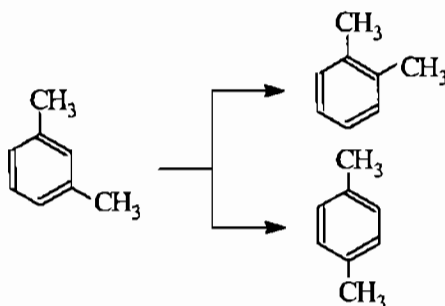
<i>o</i> -, <i>m</i> -xylen	6,3 Å
<i>p</i> -xylen	5,7 Å
benzen	6 Å
toluen	5,7 Å

Kích thước lỗ xốp của một số zeolit:

Loại nhỏ	Sabasit	Erionit
	3,6 Å	3,6 Å
Loại trung bình	ZSM-5	ZSM-11
	5,4 - 5,7 Å	5,1 Å
Loại lớn	Y, Z	Mordenit
	7,4 Å	6,7 Å

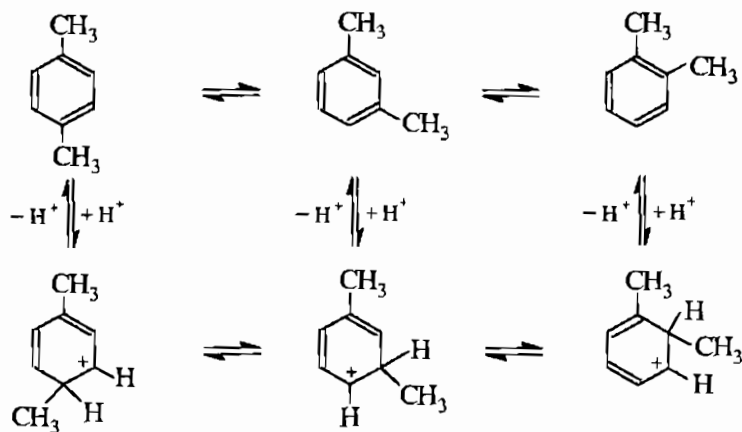
Trong quá trình izome hoá, thường xảy ra các phản ứng sau:

1. Phản ứng đồng phân hoá:

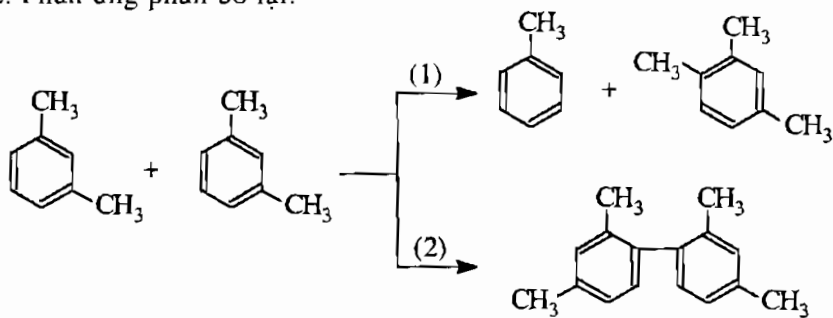


tốc độ tạo hai đồng phân như nhau.

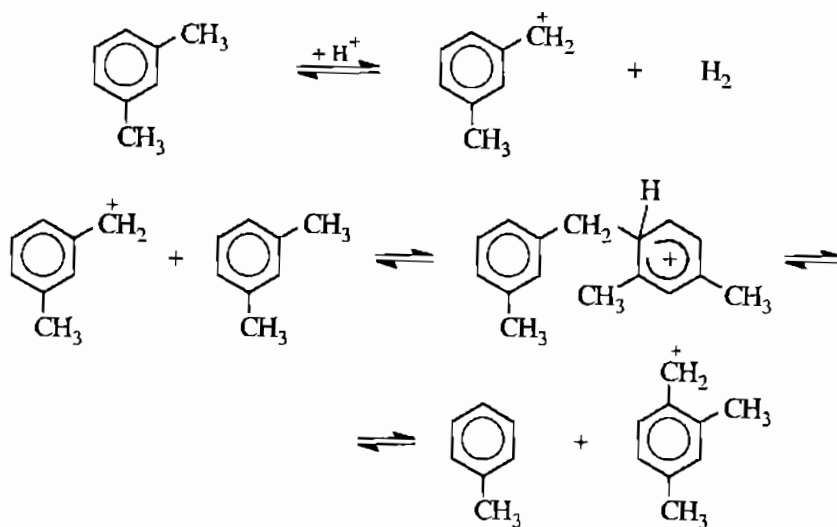
Cơ chế:

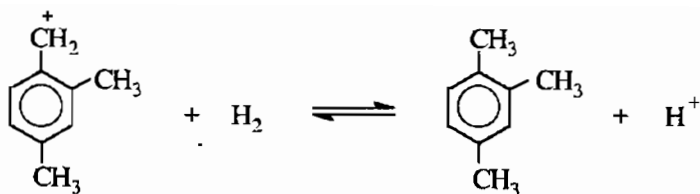


2. Phản ứng phân bố lại:



Cơ chế phản ứng phân bố lại *m*-xylen được biểu diễn như sau:





Độ chọn lọc các loại sản phẩm ở trên phụ thuộc vào xúc tác. Ví dụ, muốn thu được *p*-xylen, phải chọn xúc tác có kích thước lỗ xốp phù hợp với kích thước động học của phân tử *p*-xylen, đó là zeolit loại mao quản trung bình ZSM-5. Thực nghiệm cho biết rằng, trên zeolit ZSM-5, tốc độ khuếch tán của *p*-xylen nhanh hơn 100 lần so với các đồng phân *ortho* và *meta*. Nhóm zeolit mao quản trung bình là loại tốt nhất đối với quá trình izome hoá, vì với loại xúc tác này sẽ tránh được các phản ứng không mong đợi, đó là phản ứng ngưng tụ. Còn nếu sử dụng zeolit có mao quản lớn thì có thể thu được cả sản phẩm phân bố lại hoặc sản phẩm ngưng tụ.

Chương VIII

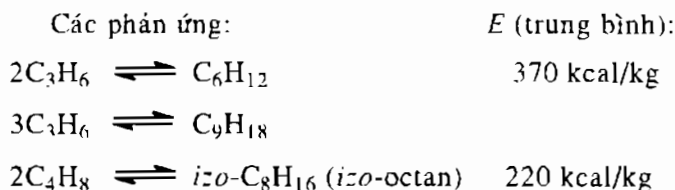
QUÁ TRÌNH POLYME HOÁ (còn gọi là oligome hoá)

VIII.1. KHÁI NIỆM

Polyme hoá là quá trình trùng hợp hai hay nhiều phân tử. Có hai loại phản ứng trùng hợp, đó là:

1. Trùng hợp hai hoặc ba phân tử khí để tạo ra xăng (phản ứng này còn gọi là oligome hoá).
2. Trùng hợp nhiều phân tử tạo các vật liệu hữu cơ như chất dẻo, cao su v.v...

Trong phần này, chủ yếu xét phản ứng oligome hoá tạo xăng có trị số octan cao. Nguyên liệu ban đầu là khí propylen - butylen thu được từ quá trình cracking xúc tác, hoặc khí dầu mỏ. Phản ứng xảy ra như sau:



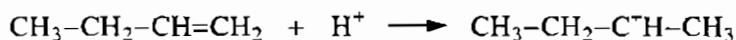
Các chất thu được (C_6H_{12} , C_9H_{18} , C_8H_{16}) là các cấu tử lỏng, nằm trong giới hạn nhiệt độ sôi của xăng. Chúng có cấu tạo mạch nhánh nên có trị số octan cao, thường sử dụng để pha vào các loại xăng nhằm nâng cao chất lượng.

Ngoài ra, có thể polyme hoá tạo điêzen: $10C_2H_4 \rightarrow C_{20}H_{40}$.

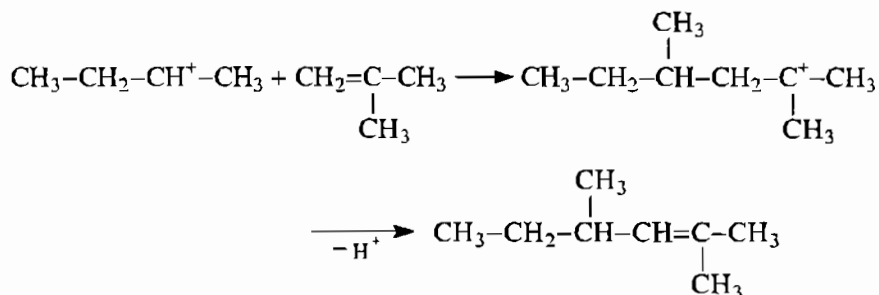
VIII.2. XÚC TÁC VÀ CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG TẠO XĂNG

Cũng như các quá trình chế biến hoá dầu khác, polyme hoá xảy ra theo cơ chế ion cacboni, nên xúc tác là các axit. Thường sử dụng axit H_3PO_4 hoặc H_3PO_4 /chất mang. Ngày nay, trong công nghiệp có thể sử dụng các axit rắn như Al_2O_3 , aluminosilicat, zeolit. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 150 đến 200°C và áp suất 50 đến 80 at, xảy ra theo hai giai đoạn:

- *Giai đoạn 1:* Proton hoá:



- *Giai đoạn 2:* Kết hợp với olefin:



Ngoài các sản phẩm trên còn nhận được hỗn hợp các polyme khác (với sự chuyển rời điện tích dương (+) ở các nguyên tử cacbon khác nhau, thậm chí trong sản phẩm còn nhận được cả trime). Hỗn hợp các chất như vậy sẽ làm cho xăng có chất lượng tốt (từ các cấu tử có giá trị thấp hơn).

Độ axit của xúc tác luôn giữ vai trò quan trọng, vì vậy các yếu tố làm ảnh hưởng đến độ axit của xúc tác đều phải quan tâm.

Nếu lượng H₂O trong nguyên liệu quá giới hạn cho phép dẫn đến giảm độ axit của xúc tác.

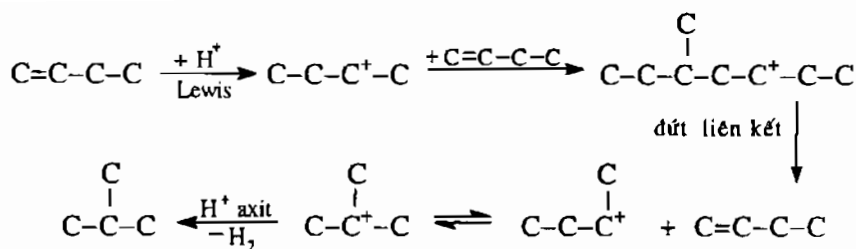
Sự có mặt các hợp chất bazơ như NH₃ cũng làm ngộ độc xúc tác (vì xúc tác là axit).

Sự có mặt của hợp chất oxy và butadien trong nguyên liệu, thậm chí cũng làm giảm hoạt tính xúc tác, do dẫn đến sự lắng đọng của các hợp chất khác như gudron trên bề mặt xúc tác.

Xúc tác axit photphoric rất khó tái sinh, song bù lại, thời gian làm việc của xúc tác khá dài, năng suất của xúc tác đạt tối đa 600 đến 2000 lít polyme cho 1 kg xúc tác.

Chú ý: Người ta không dùng etylen làm nguyên liệu polyme hoá trên xúc tác axit photphoric vì nó dễ tạo thành ion cacboni bậc 1, dẫn đến tạo *n*-alcan.

Quá trình polyme hoá khí butylen còn luôn xảy ra kèm theo quá trình izome hoá C₄. Theo cơ chế sau đây:



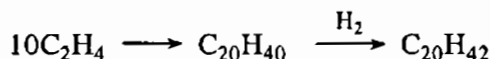
Xăng thu được từ quá trình này gọi là xăng polyme hoá (polymerat); có trị số octan cao (khoảng 97 theo RON và 83 theo MON). Ngày nay, trong một số nhà máy lọc dầu vẫn tồn tại công nghệ polyme hoá, xem như là một giải pháp tạo ra các thành phần cao octan cho xăng.

VIII.3. POLYME HOÁ TẠO NHIÊN LIỆU DIEZEN

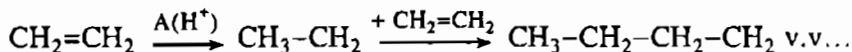
Ngày nay, việc tìm ra nguồn nguyên liệu mới để tổng hợp ra nhiên liệu diezen là nhu cầu cần thiết và cấp bách. Một trong các biện pháp có hiệu quả là oligome hoá etylen, một loại khí thu được với một lượng lớn từ quá trình cracking nhiệt.

Sản phẩm oligome hoá là các anken C_{10}^+ được hydro hoá để cho các ankan tương ứng, là các cấu tử quý trong hỗn hợp nhiên liệu.

Ví dụ:



Cơ chế phản ứng như sau:



Vì đối với phân tử etylen, dễ dàng tạo thành ion cacboni bậc 1 nên kết quả là, polyme thu được chủ yếu có mạch thẳng, là các cấu tử có trị số xetan cao.

Xúc tác sử dụng cho quá trình này thường là Ni, mang trên Al_2O_3 , SiO_2 hoặc các zeolit. Thực nghiệm chỉ ra rằng, nếu xúc tác Ni/zeolit X thì sản phẩm oligome hoá đạt được là C_{12} , còn đối với xúc tác Ni/zeolit Y thì sản phẩm nằm trong khoảng $\text{C}_{12} + \text{C}_{35}$ và có thể tách ra dễ dàng qua các mao quản của zeolit sau khi phản ứng hoàn thành.

Phản ứng oligome hoá etylen thường tiến hành ở nhiệt độ cao ($120 + 300^\circ\text{C}$), áp suất khoảng 35 bar (35,69 at).

Chất lượng của nhiên liệu diesel thu được bằng phương pháp này thể hiện trên bảng sau VIII.1.

Bảng VIII.1. Đặc điểm của diesel oligome hoá

Tính chất	Phân đoạn C ₁₀ + (diesel oligome hoá)	Tiêu chuẩn SABS 342
Thành phần cất:		
20%	202	—
50%	220	—
90%	295	362 max
Trị số xetan	68	45 min
Điểm đục	+1	—
Điểm đông, °C	−20	−4 max
Cặn cacbon, % khối lượng	0,11	0,2 max
Độ nhớt tại 40°C, mm ² .s ^{−1}	2,32	3,2 ÷ 5,3
Khối lượng riêng tại 15°C, g/ml	0,8036	—
Chỉ số brom	84,2	—

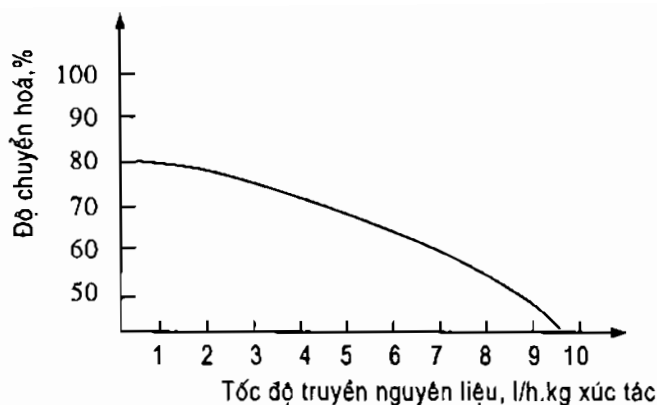
Tiêu chuẩn SABS 342 là hệ thống tiêu chuẩn qui định cho chất lượng nhiên liệu diesel. Số liệu trên bảng cho thấy, diesel oligome hoá có trị số xetan rất cao. Tuy nhiên, chỉ số brom còn khá cao là do lượng sản phẩm không chuyển hoá trong quá trình hydro hoá còn khá lớn, dẫn đến sự kém ổn định của nhiên liệu.

VIII.4. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH POLYME HOÁ

VIII.4.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng được biểu diễn qua tốc độ truyền nguyên liệu (thể tích nguyên liệu truyền qua trong 1 giờ trên một đơn vị trọng lượng xúc tác).

Để nhận sản phẩm polyme có trị số octan cao, các quá trình công nghiệp đều dùng đến tốc độ truyền từ 0,12 đến 0,46 m³/h.kg (hình VIII.1).



Hình VIII.1. Quan hệ giữa độ chuyển hoá và tốc độ truyền nguyên liệu

VIII.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ cao làm tốc độ của phản ứng tăng lên, dẫn tới tăng mức độ chuyển hoá của quá trình.

Nhưng nếu tăng nhiệt độ, cũng dẫn đến tạo nhựa, dễ lắng đọng trên xúc tác làm giảm hoạt tính và thời gian làm việc của xúc tác.

Trong công nghiệp thường sử dụng khoảng nhiệt độ từ 170 đến 225°C.

VIII.4.3. Ảnh hưởng của áp suất

Khi quá trình được thực hiện trong pha hơi, áp suất có ảnh hưởng mạnh đến thời gian phản ứng.

Ở áp suất cao, sẽ tạo ra pha ngưng tụ và có tác dụng đẩy các polyme nặng ra khỏi bề mặt xúc tác, ngăn ngừa sự mất hoạt tính xúc tác. Nếu áp suất thấp quá thì ngược lại sẽ tạo thành các polyme nặng, lắng đọng trên bề mặt xúc tác và làm mất hoạt tính. Trong thực tế phản ứng thực hiện ở $p = 25 \div 28$ at.

VIII.4.4. Ảnh hưởng của hoạt tính xúc tác

Việc duy trì hoạt tính của xúc tác đạt được bằng cách điều chỉnh độ ẩm của nguyên liệu, hàm lượng nước cần được duy trì trong giới hạn sao cho “nồng độ tự do” của P_2O_5 trong xúc tác từ 16 đến 18% (“nồng độ tự do” của P_2O_5 được biểu thị bằng phần trăm axit photphoric được tách ra bằng nước lạnh trong điều kiện phòng thí nghiệm). Lượng nước trong nguyên liệu để

cho nồng độ P_2O_5 được như vậy phụ thuộc vào nhiệt độ; trong khoảng nhiệt độ từ 200 đến 210°C, hàm lượng nước cho phép $(3,5 \div 4,0) \cdot 10^{-2} \%$.

VIII.5. NGUYÊN LIỆU CHO QUÁ TRÌNH POLYME HOÁ

Nguyên liệu cho quá trình polyme hoá là phân đoạn propylen, butylen (lấy trong khí cracking xúc tác hoặc từ phân đoạn khí của dầu mỏ) rồi thực hiện phản ứng dehydro hoá. Từ hai loại khí này, khi trùng hợp sẽ tạo ra hydrocacbon mạch nhánh là cấu tử có trị số octan cao trong xăng.

Nếu mục đích của quá trình polyme hoá là thu nhiên liệu diesel thì người ta sử dụng khí etylen, vì sản phẩm polyme thu được là hydrocacbon mạch thẳng, có trị số xetan cao.

Nguyên liệu trước khi đưa vào polyme hoá phải được làm sạch khỏi tạp chất, sấy khô, đồng thời phải loại hết các chất chứa S, N, O để tránh gây ngộ độc xúc tác và làm xấu đi chất lượng sản phẩm thu.

Chương IX

QUÁ TRÌNH ALKYL HOÁ

IX.1. KHÁI NIỆM

Alkyl hoá là quá trình đưa thêm gốc $-R$ vào phân tử chất hữu cơ, chủ yếu bao gồm hai loại phản ứng sau:

1. Alkyl hoá alcan, nhằm tạo ra xăng có trị số octan cao. Đây là mục đích chủ yếu trong công nghệ lọc hoá dầu. Từ các cấu tử ban đầu là khí (C_4H_{10} và C_4H_8) ta thu được xăng (*iso*- C_8H_{18}) có trị số octan là 100.
2. Alkyl hoá hydrocacbon thơm. Phản ứng này sử dụng để điều chế các alkyl benzen, làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu.

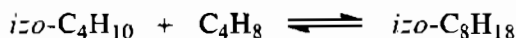
Quá trình alkyl hoá chiếm 20% thể tích đầu mỏ đưa vào chế biến và là một quá trình quan trọng trong các nhà máy chế biến dầu khí.

IX.2. ALKYL HOÁ ALCAN

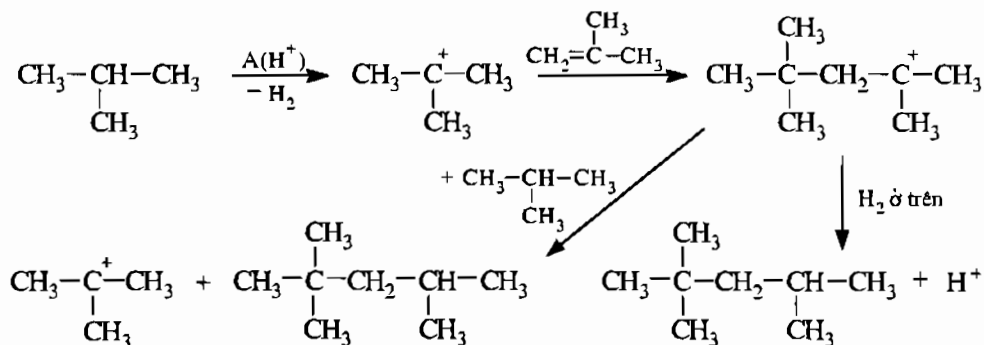
Alkyl hoá alcan là quá trình phổ biến nhất để tạo ra xăng alkyl hoá (còn gọi là alkylat). Trong các loại alcan chỉ có *iso*-alcan tham gia phản ứng. Tác nhân alkyl hoá thường sử dụng là olefin hoặc rượu, trong đó olefin là chủ yếu.

Để phản ứng có độ chọn lọc cao, thường lấy tỷ lệ giữa *iso*-parafin và olefin bằng hoặc lớn hơn 5 : 1, nhiệt độ phản ứng từ -15 đến $+45^\circ C$ và phải khuấy trộn mạnh.

Xét phản ứng:



Phản ứng xảy ra theo cơ chế ion cacboni, qua các giai đoạn sau đây:



Xúc tác dùng trong quá trình alkyl hoá thông thường bao gồm các loại sau đây:

1. Xúc tác H_2SO_4 , HF:

Trong công nghiệp, thường sử dụng H_2SO_4 từ 90 đến 99% hoặc HF. Nếu sử dụng hai axit trên, cần lưu ý đến tỷ lệ olefin/*iso*-butan sao cho olefin là nhỏ nhất (tỷ lệ 1/5), vì các olefin hoà tan tốt trong axit H_2SO_4 , tạo điều kiện cho các phản ứng phụ xảy ra (như phản ứng trùng hợp), còn *iso*- C_4H_{10} lại hầu như không hoà tan trong H_2SO_4 , HF, do đó phải khuấy trộn mạnh để nồng độ *iso*- C_4H_{10} trong khối phản ứng đạt cực đại.

2. Xúc tác $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$:

Xúc tác $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ cho phép phản ứng thực hiện ở nhiệt độ thấp (-15 đến $+25^\circ\text{C}$), dễ chế tạo, cho sản phẩm có ít nhánh phụ.

3. Xúc tác $\text{BF}_3 + \text{HF}$:

Phản ứng trên xúc tác này thường thực hiện ở nhiệt độ cao hơn ($40 + 45^\circ\text{C}$), tạo nhiều sản phẩm phụ của quá trình izome hoá.

4. Các zeolit có mao quản rộng, tỷ lệ Si/Al cao như: zeolit USY, zeolit β .

• USY (Si/Al = 13,6):

Với xúc tác này, sự mất hoạt tính xảy ra rất nhanh, khi tăng thời gian phản ứng, chất lượng alkylat giảm (tỷ số của 2,2,4-TMP trong phân đoạn C_8 giảm). Mặt khác, trên xúc tác đã mất hoạt tính, chỉ có oligome hoá xảy ra.

• Zeolit β :

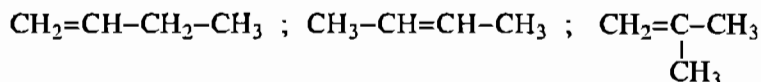
Zeolit β có tác dụng gần giống như USY, tuy nhiên, nồng độ của 2,2,4-TMP trong phân đoạn C_8 là nhỏ hơn, chứng tỏ rằng sự khuếch tán của sản phẩm bị giới hạn bởi kích thước của mao quản.

Các xúc tác sử dụng và điều kiện phản ứng được ghi ở bảng IX.1.

Thành phần sản phẩm thu được thể hiện ở bảng IX.2.

Trong các sản phẩm trên, *iso*-pentan tạo thành với số lượng ít nhất.

Trong công nghiệp, để alkyl hoá, người ta sử dụng hỗn hợp ba đồng phân của butylen:



Sử dụng *iso*-buten sẽ thu được sản phẩm có nhiều mạch nhánh (2,2,4-trimetyl pentan), đây là cấu tử có trị số octan cao (đến 100).

Bảng IX.1. Xúc tác sử dụng trong quá trình alkyl hoá

Xúc tác	Nhiệt độ	Ghi chú
$\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$	$-15^\circ\text{C} \div 0^\circ\text{C}$	Sản phẩm trung gian là 2,3-dimetylbutan không bị izome hoá
$\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ hoặc $\text{AlCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	25°C	Sản phẩm 2,3-dimetylbutan bị izome hoá mạnh
$\text{BF}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$	$40 \div 45^\circ\text{C}$	Izome hoá rất mạnh 2,3-dimetylbutan
$\text{Ni} + \text{HF} + \text{BF}_3$	$20 \div 30^\circ\text{C}$	Xảy ra phản ứng phân bố lại và izome hoá
H_2SO_4	$5 \div 10^\circ\text{C}$	Phản ứng alkyl hoá xảy ra mạnh, ngoài ra còn có thể xảy ra izome hoá
HF	$20 \div 50^\circ\text{C}$	

Bảng IX.2. Sản phẩm tạo thành trong quá trình alkyl hoá

izo-parafin	Olefin	Sản phẩm chính
izo-butan	Propylen	2,3-; 2,4-dimetylpentan; 2,2,4- trimetylpentan; 2,3-dimetylpentan
izo-butan	Buten-1 Buten-2 Diizo-buten	2,2,4- trimetylpentan ; 2,5-, 2,4-dimetylhexan 2,2,5-trimetylhexan; 2,3-dimetylpentan; 2-metylpentan 2,2,6-trimetylheptan
izo-pentan	Propylen	2,3-; 2,4-; 2,5-dimetylheptan; izo-hexan
2-metylbutan	Buten-2-diizo-buten	2,2,6-trimetylheptan; izo-pentan

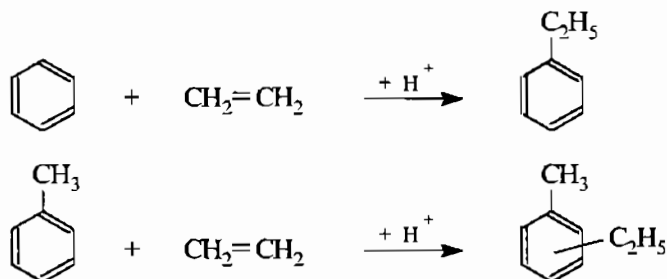
Việc ứng dụng các axit như H_2SO_4 , HF làm xúc tác cho phép thực hiện các phản ứng alkyl hoá với hiệu suất cao; nhưng các tiêu chuẩn ngày càng chặt chẽ về môi trường đang thúc đẩy việc nghiên cứu tìm kiếm các axit rắn để thay thế axit H_2SO_4 , HF .

*** Chất lượng xăng alkyl hoá**

Xăng thu được từ quá trình alkyl hoá (còn gọi là alkylat) có chất lượng rất cao: Trị số octan trên 95, chứa rất ít olefin và hydrocacbon thơm, trong thành phần chứa chủ yếu là các *izo*-alcan (*izo*-octan). Xăng alkyl hoá còn có nhiệt cháy cao. Thường sử dụng alkylat để pha vào các loại xăng khác nhau nhằm nâng cao chất lượng, đặc biệt là pha vào xăng máy bay để nâng cao nhiệt trị.

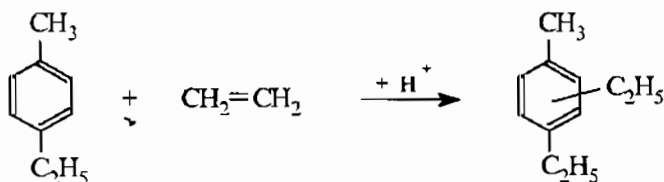
IX.3. ALKYL HOÁ BENZEN VÀ CÁC AREN KHÁC

Trong phản ứng alkyl hoá benzen và đồng đẳng, thường dùng tác nhân alkyl hoá là etylen hoặc rượu. Quá trình này nhằm thu được các alkyl benzen, là nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu. Các phản ứng xảy ra như sau:



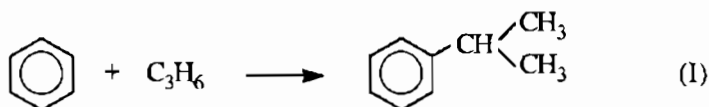
Sản phẩm thu được chủ yếu là các đồng phân *ortho* và *para*.

Có thể xảy ra alkyl hoá tiếp tục:

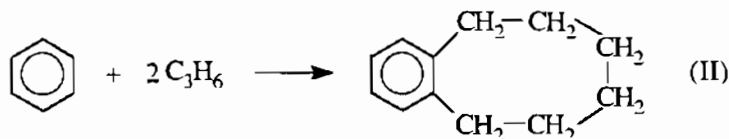


Nếu alkyl hoá bằng propylen thì có thể xảy ra hai trường hợp:

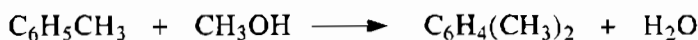
1. Tạo cumen (I):



2. Tạo sản phẩm đóng vòng (II):



Ngoài olefin, có thể alkyl hoá bằng rượu:



Xúc tác cho phản ứng alkyl hoá hydrocacbon thơm thường chia làm các nhóm sau:

- + Các axit lỏng H_2SO_4 , HF.
- + AlCl_3 .
- + Một số oxyt SiO_2 , Al_2O_3 hoặc oxyt được sunfat hoá như $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$.
- + Zeolit.
- + Xúc tác chứa zeolit.

Trong các loại trên, các xúc tác rắn tỏ ra có ưu thế hơn, độ chọn lọc của sản phẩm alkyl hoá C_8 khoảng 98%, tách sản phẩm dễ dàng, hạn chế được sự tạo thành hydrocacbon nặng.

Các loại zeolit khác nhau sẽ xúc tiến phản ứng với tốc độ khác nhau. Khi so sánh tốc độ phản ứng izome hoá và alkyl hoá trên các zeolit khác nhau người ta thấy:

Zeolit	HY	H-mordenit	H-ZSM-5
Tốc độ phản ứng izome hoá và alkyl hoá	20	70	1000

Từ số liệu trên ta thấy, zeolit ZSM-5 là loại tốt hơn cả khi sử dụng làm xúc tác để alkyl hoá benzen và toluen. Độ chọn lọc của sản phẩm *p*-etyl toluen trên ZSM-5 là cao nhất.

Để hạn chế sản phẩm ngưng tụ (II), cần phải chọn xúc tác có lỗ xốp trung bình, khống chế thời gian lưu của tác nhân phản ứng trên xúc tác nhỏ.

IX.4. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình alkyl hoá, trong đó ảnh hưởng của xúc tác là chủ yếu.

– Đối với các xúc tác axit rắn sẽ có ảnh hưởng của độ xốp, kích thước lỗ xốp, sự phù hợp của kích thước phân tử sản phẩm và đường kính lỗ xốp của xúc tác.

– Đối với các xúc tác lỏng có các yếu tố ảnh hưởng sau:

- Nhiệt độ phản ứng: Nếu tăng nhiệt độ, độ nhớt của tác nhân và của xúc tác giảm, tạo điều kiện khuấy trộn tốt hơn. Song khi nhiệt độ cao, phản ứng phụ loại polyme hoá và oxy hoá lại tăng do tốc độ hai phản ứng này mạnh hơn alkyl hoá, vì thế độ chọn lọc của quá trình giảm xuống, do vậy phải tiến hành ở nhiệt độ thấp.

- Nồng độ axit: H_2SO_4 sử dụng để alkyl hoá phân đoạn C_4 có nồng độ 88 đến 98%. Trị số octan của xăng alkyl hoá đạt cực đại khi nồng độ H_2SO_4 đạt 95 đến 96%. Ở nồng độ này, vừa thuận tiện cho quá trình alkyl hoá, và cả phản ứng đồng phân hoá, cho nhiều 2,2,4-trimethylpentan là các cấu tử có trị số octan cao.

Nếu dùng H_2SO_4 quá đặc, xúc tác sẽ có tính oxy hóa cao, nhưng nếu dùng H_2SO_4 quá loãng, quá trình vận chuyển H^+ bị khó khăn dẫn đến giảm tốc độ phản ứng.

Vì vậy trong công nghiệp, để alkyl hoá *iso*-alcan, thường sử dụng H_2SO_4 98%, $\text{HF} + \text{AlCl}_3$; còn để alkyl hoá benzen và đồng đẳng, sử dụng zeolit hoặc xúc tác chứa zeolit, trong đó ZSM-5 được sử dụng phổ biến hơn cả.

Chương X

QUÁ TRÌNH THƠM HOÁ CÁC ALCAN VÀ OLEFIN NHẸ

X.1. Ý NGHĨA

Các alcan nhẹ ($C_1 \div C_4$) là thành phần chủ yếu của khí thiên nhiên và khí dầu mỏ. Trước đây chúng chỉ được sử dụng chủ yếu để làm nhiên liệu, để sản xuất khí tự nhiên hoá lỏng LNG (từ CH_4) hoặc khí dầu mỏ hoá lỏng LPG (từ C_3H_8 và C_4H_{10}). Công nghiệp chế biến dầu ngày càng phát triển dẫn đến lượng LNG và LPG dư thừa trên thị trường, điều đó gợi ý các nhà khoa học phải chú ý đến các hướng khác khi sử dụng khí.

Từ năm 1996 trở lại đây, các chuyên gia hoá dầu của Pháp, Mỹ đã thành công trong việc nghiên cứu chuyển hoá các alcan nhẹ thành hydrocarbon thơm như benzen, toluen và một số dẫn xuất khác. Các chất này là các cấu tử cao octan, đồng thời là nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu.

Trong số các phản ứng chuyển hoá alcan nhẹ, phản ứng biến đổi metan thành benzen có ý nghĩa to lớn, vì nguồn khí tự nhiên rất dồi dào, trên thế giới ngày nay đã phát hiện ra nhiều mỏ khí mới. Mặt khác, các quá trình chế biến dầu như cracking cũng tạo ra một lượng lớn khí $C_1 \div C_4$. Vì vậy thơm hoá alcan, olefin nhẹ sẽ là một hướng chế biến dầu khí rất có ý nghĩa về lý thuyết cũng như thực tế.

X.2. XÚC TÁC VÀ CÁC LOẠI PHẢN ỨNG THƠM HOÁ

X.2.1. Xúc tác

Xúc tác sử dụng cho quá trình thơm hoá thường là các loại như:

CrO_3/Al_2O_3	Mo/HZSM-5
H-ZSM-5	Mo/HZSM-22
H-ZSM-5 có thêm Ga_2O_3 hoặc ZnO	Pt/ Al_2O_3
$K_2MoO_4/HZSM-5$	Pt-HZSM-5
Mo/HZSM-5 có thêm chất kích hoạt	Zn-Pd-ZSM-5

Các oxyt thêm vào như Ga_2O_3 , ZnO là các chất kích hoạt tốt, xúc tiến thêm cho phản ứng dehydro hoá, tạo điều kiện cho phản ứng đóng vòng xảy ra.

X.2.2. Quá trình thơm hoá metan

X.2.2.1. Xúc tác

Phản ứng chuyển hoá metan thành benzen là quá trình quan trọng và có ý nghĩa trong thực tiễn, nhằm biến khí thiên nhiên (là cấu tử từ trước đến nay hầu như chỉ dùng làm nhiên liệu) thành các hydrocacbon thơm hữu ích. Xúc tác cho quá trình này thường dùng là molipden mang trên zeolit axit, chủ yếu là $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$, được điều chế từ dung dịch đậm đặc amoni paramolypdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$, được ngâm tẩm trên zeolit ở nhiệt độ 85°C sau đó nung. Có thể cho thêm các chất kích hoạt khác nhau để tăng cường hoạt tính xúc tác. Xúc tác điều chế được có dạng $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$.

Phản ứng chuyển hoá metan thành benzen trên xúc tác $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ xảy ra chủ yếu ở nhiệt độ cao (bảng X.1).

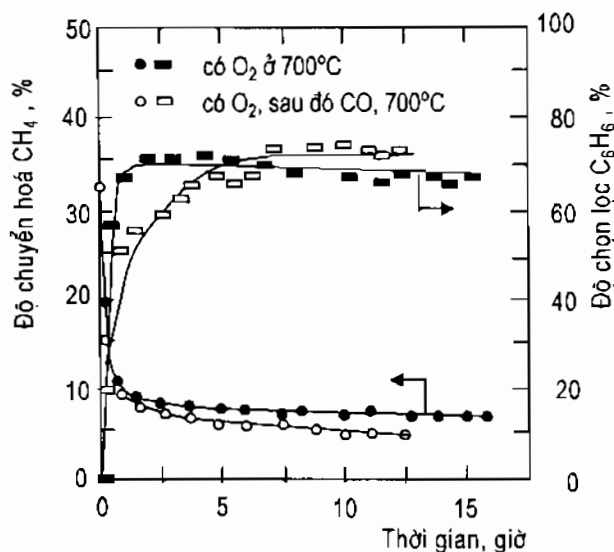
Bảng X.1. Chuyển hoá CH_4 thành C_6H_6 ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	Độ chuyển hoá của CH_4 (%)	Thành phần hỗn hợp (% trọng lượng)		
		C_6H_6	H_2	CH_4
527°C (800°K)	2,5	2	0,5	97,5
763°C (1036°K)	13,8	11,2	2,6	86,2
927°C (1200°K)	40	32,6	7,4	60

Từ bảng trên ta thấy rằng, ở nhiệt độ thấp ($\sim 500^\circ\text{C}$) mức độ chuyển hoá hầu như không đáng kể. Ở nhiệt độ cao ($\sim 900^\circ\text{C}$), độ chọn lọc benzen mới đạt được khoảng 30%.

Độ chuyển hoá và độ chọn lọc của phản ứng thơm hoá còn phụ thuộc vào hàm lượng Mo trên zeolit. Người ta thấy rằng, khi hàm lượng Mo là 4%, độ chuyển hoá của metan đạt 6% và độ chọn lọc của sản phẩm chính: benzen là 38%. Khi giảm hàm lượng Mo giảm xuống còn 2% cũng ở áp suất và nhiệt độ như xúc tác chứa 4% Mo (700°C , 1 at), thì độ chuyển hoá của CH_4 tăng đến 10%, còn độ chọn lọc thì tăng mạnh (đạt $\approx 70\%$), (hình X.1).

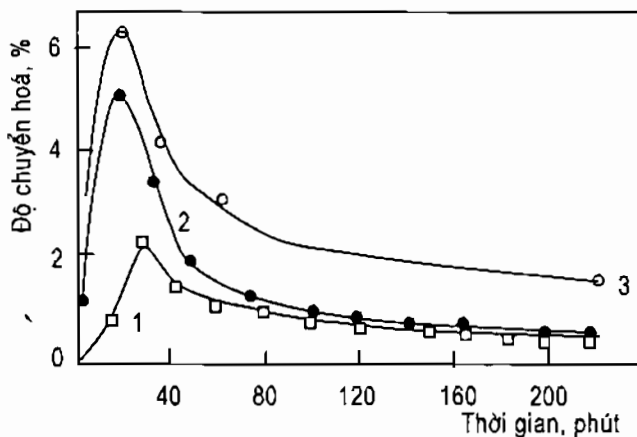
Với xúc tác $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$, ngoài sản phẩm chính là benzen (70%), còn có các sản phẩm phụ khác như naphtalen, toluen, CO, hydrocacbon $\text{C}_2 + \text{C}_3$.



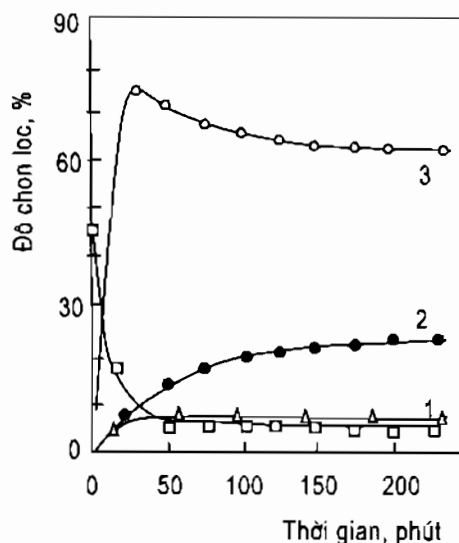
Hình X.1. Độ chuyển hoá CH_4 và độ chọn lọc C_6H_6 trên xúc tác 2% Mo/HZSM-5 ở 700°C , 1 at

Theo một số các tác giả khác, khi thêm kali vào xúc tác trên, dưới dạng $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$; phản ứng thực hiện ở 800°C (1073°K) với áp suất 1 at, thu được độ chuyển hoá metan: 13%, còn độ chọn lọc benzen là 75% (hình X.2, X.3).

Đặc biệt thấy rằng, sự có mặt của K có tác dụng rút ngắn thời gian hoạt hoá của xúc tác: chuyển hoá của CH_4 và độ chọn lọc của C_6H_6 đạt cực đại ngay sau 10 đến 15 phút đầu của phản ứng (còn trên các xúc tác khác phải sau vài giờ). Các kim loại kiềm khác cũng có tác dụng tương tự và giảm theo dãy $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$.



Hình X.2. Chuyển hoá metan trên $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ ở các nhiệt độ khác nhau
1) ở 923°K (650°C) ; 2) ở 973°K (700°C) ; 3) ở 1073°K (800°C)



Hình X.3. Độ chọn lọc của các sản phẩm trên $K_2MoO_4/ZSM-5$
1) etylen C_2H_4 ; 2) etan C_2H_6 ; 3) benzen C_6H_6 .

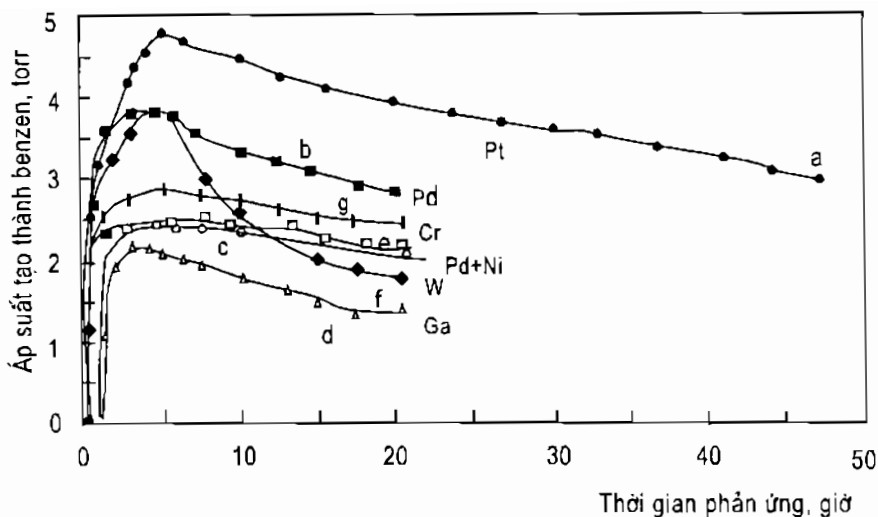
Các tác giả P. Meriaudeau, C. Naccache trong các công trình nghiên cứu của mình đã cho rằng, nếu cho thêm chất kích hoạt với một hàm lượng nhỏ cũng làm thay đổi độ chọn lọc của benzen trong quá trình thơm hoá metan (hình X.4).

Từ hình X.4 cho thấy rằng, việc bổ sung Pt, Pd, Cr đều dẫn đến tăng độ chọn lọc của benzen, trong đó, thêm 0,6% Pt độ chọn lọc tăng mạnh nhất.

Cũng theo các tác giả trên, nếu thay zeolit HZSM-5 bằng HZSM-22 thì hoạt tính xúc tác tăng mạnh (có thể tăng lên 4 lần). Độ chọn lọc của benzen có thể đạt tới 83% sau 24 giờ phản ứng (bảng X.2).

Có thể cho rằng, xúc tác Pt+Mo/HZSM-22 là xúc tác tốt nhất hiện nay đối với phản ứng thơm hoá metan.

Để nâng cao tính năng của xúc tác Mo/HZSM-5, Linsheng Wang đã cho thêm Co, Fe như là một chất kích hoạt, được loại xúc tác mới Co-Mo/HZSM-5, Fe-Mo/HZSM-5. Ngoài ra, ông còn cho thêm CO vào hỗn hợp khí metan nguyên liệu, điều đó đã dẫn đến tăng khả năng ổn định của xúc tác và tăng độ chọn lọc của benzen lên tới 75 đến 85%, còn độ chuyển hoá của CH_4 là 10 đến 13% (hình X.5).



Hình X.4. Độ chọn lọc của benzen trên các xúc tác 4% Mo/HZSM-5 có các chất kích hoạt khác nhau

- a) có thêm 0,6% Pt; d) có thêm Ga (Al/Ga = 8,2);
b) có 0,6% Pd; e) thêm 0,6% Pd; 0,6% Ni;
c) không có chất kích hoạt; f) thêm 0,6% W;
(mẫu để so sánh) g) thêm 0,6% Cr.

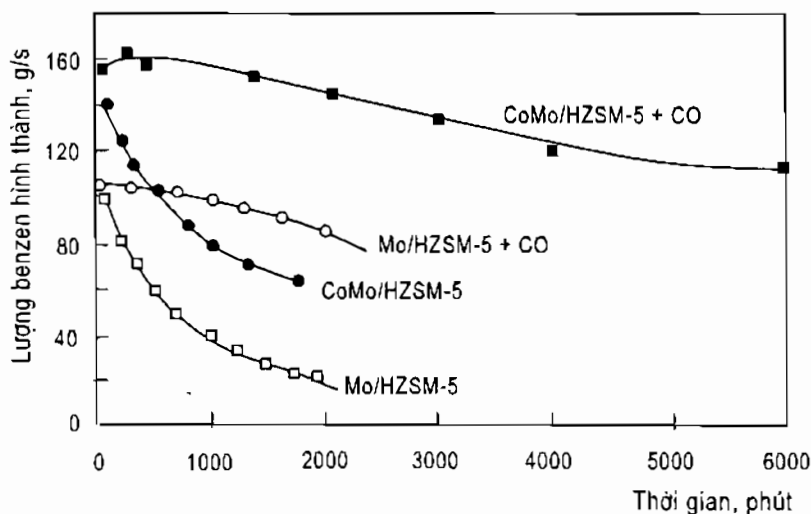
Bảng X.2. Độ chọn lọc sản phẩm của phản ứng thơm hoá metan

Xúc tác	Thời gian phản ứng	Độ chọn lọc C_6H_6 , %	Độ chọn lọc naphtalen, %	Cốc, %
4% Mo + 0,6% Pt	8	55	13	16
H-ZSM-5 (Si/Al = 26)	24	65	8	15
4% Mo + 0,6% Pt	8	78	4	5
H-ZSM-22 (Si/Al = 15)	24	83	3	2

X.2.2.2. Cơ chế phản ứng

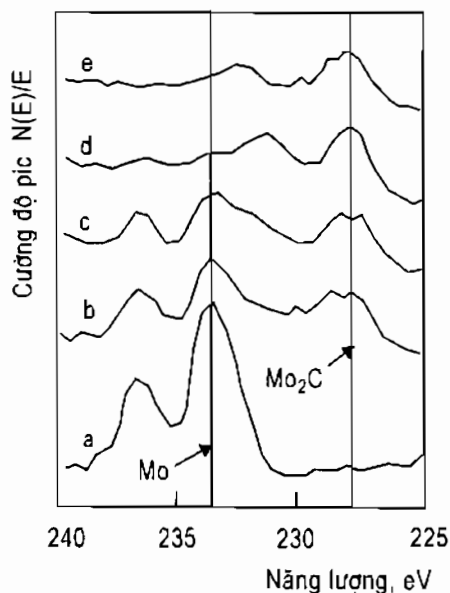
Có nhiều giả thiết về cơ chế phản ứng thơm hoá metan. Đầu tiên, nói về vai trò của xúc tác, Lunsford J. H. và cộng sự cho rằng: Mo_2C là chất xúc tác cho phản ứng, nó được tạo thành trong giai đoạn đầu khi Mo phản ứng với

CH_4 ở 700°C . Kết quả phổ tia X chỉ ra rằng, Mo^{+6} ban đầu (xúc tác mới điều chế ra có dạng $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$) bị giảm hoá trị xuống Mo, sau đó tạo thành Mo_2C (hình X.6). Trên phổ Röntgen xuất hiện vùng pic đặc trưng cho Mo_2C .



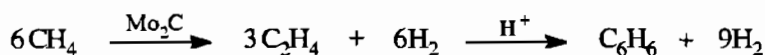
Hình X.5. Độ chọn lọc của benzen trong phản ứng thơm hoá metan trên xúc tác Co-Mo/HZSM-5 có thêm CO

Hình X.6.
Phổ XPS của xúc tác Mo/ZSM-5 (xử lý ở 700°C)
a) trong dòng khí O_2 , 0,5 giờ
b) trong CH_4 , 10 phút
c) trong CH_4 , 30 phút
d) trong CH_4 , 2 giờ
e) trong CH_4 , 10 giờ.



Từ kết quả trên phổ cho thấy, đầu tiên chưa có CH_4 , pic đặc trưng cho Mo^{+6} rất mạnh, không có pic đặc trưng của Mo_2C . Khi tăng dần thời gian trong dòng khí CH_4 , cường độ pic đặc trưng cho Mo_2C tăng dần, pic của Mo^{+6} mất dần. Có nghĩa là Mo^{+6} đã biến đổi thành Mo_2C là trạng thái xúc tác cho phản ứng.

Để tạo thành benzen, theo tác giả Lunsford J. H., etylen (C_2H_4) là chất trung gian tạo ra trong quá trình này; sau đó oligome vòng hoá tạo benzen:



Giai đoạn oligome hoá được xúc tác bởi các tâm axit trên zeolit, chính vì vậy mà $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ hoạt động như một xúc tác lưỡng chức năng.

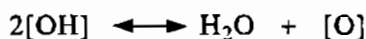
Một công trình nghiên cứu khác của P. Meriaudeau cho rằng, C_2H_2 là sản phẩm trung gian của phản ứng chuyển hoá metan trên xúc tác $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$. Để tạo thành C_2H_2 , ông giả thiết rằng trên Mo_2C , các phân tử CH_4 bị tách hydro để tạo thành $[\text{CH}_3]$, $[\text{CH}_2]$, $[\text{CH}]$, mà trong đó dạng trung gian $[\text{CH}]$ là phổ biến nhất, dẫn đến tạo ra C_2H_2 . Phân tử C_2H_2 có thể chuyển hoá theo hai hướng:

a. Trùng hợp trực tiếp tạo benzen:

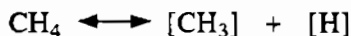


b. Kết hợp với H_2 tạo C_2H_4 , rồi quá trình xảy ra như cơ chế đã nêu ở trên.

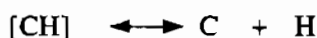
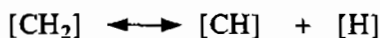
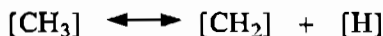
Tác giả A. Szoke lại cho rằng, với xúc tác $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$, bước đầu tiên của quá trình chuyển hoá CH_4 có thể là một quá trình dehydro hoá có tác nhân oxy:



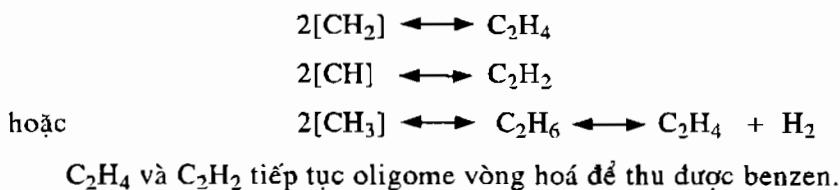
Hoặc xảy ra quá trình tách một nguyên tử H trên tâm kim loại.



và sau đó tiếp tục tách dần H:



Sau khi tạo thành các chất trên, xảy ra phản ứng cặp đôi:



X.2.3. Quá trình thơm hoá etan

Quá trình chuyển hoá etan thành các hydrocacbon thơm được thực hiện trên xúc tác lưỡng chức như Zn.Pd/H-ZSM-5. Người ta thấy rằng, nếu độ chuyển hoá vào khoảng 50% thì có thể đạt hiệu suất thơm là 30%. Các sản phẩm thu được khi thơm hoá etan được thể hiện ở bảng X.3.

Bảng X.3. Sự phân bố hydrocacbon thơm trong phản ứng chuyển hoá etan trên xúc tác Zn-Pd-ZSM-5

Độ chuyển hoá etan, %	48,4
Hiệu suất hydrocacbon thơm, %	28,9
Phân bố, %:	
Benzen	52
Toluen	30
Xylen + etylbenzên	5
Naphtalen	12
Các loại khác	1

(*) Điều kiện phản ứng: $T = 873^\circ\text{K}$; $p = 20 \text{ kPa}$.

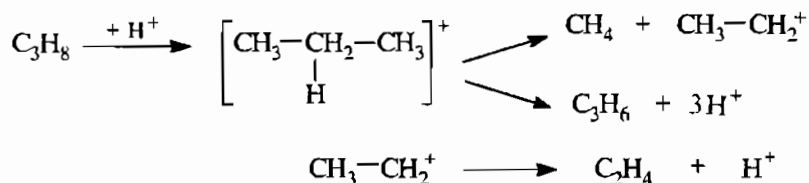
X.2.4. Quá trình thơm hoá propan

Trong quá trình thơm hoá các alcan nhẹ thì thơm hoá propan là dễ hơn cả.

Cơ chế chuyển hoá propan đã được nghiên cứu trên các xúc tác khác nhau như: $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$, ZnO/ZSM-5 hoặc Pt. Me/ZSM-5. Ba loại xúc tác đó rất có hiệu quả để chuyển hoá propan thành hydrocacbon thơm. Bảng X.4 chỉ ra rằng, thêm Ga_2O_3 hoặc ZnO cải thiện một cách rõ rệt hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác.

Có thể biểu diễn cơ chế phản ứng thơm hoá propan bằng các giai đoạn sau đây.

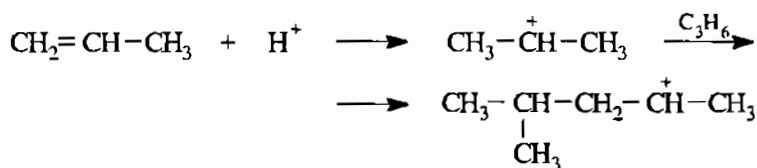
Giai đoạn 1: Hoạt hoá propan:



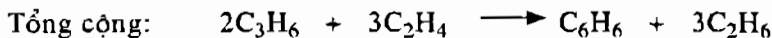
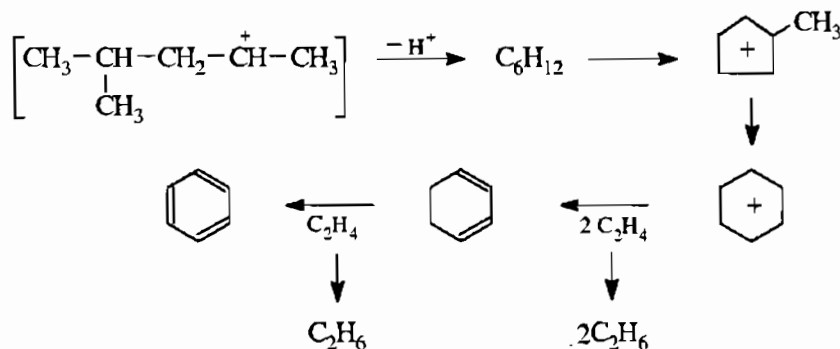
Như vậy, giai đoạn đầu tiên là hoạt hoá propan, tạo ra propylen, etylen, hydro và metan. Do đó có sự mất mát một phần propan thành metan ngay ở giai đoạn đầu tiên.

Giai đoạn dehydro hoá ở trên cũng có thể được thực hiện trên trung tâm kim loại (Zn, Ga, Pt).

Giai đoạn 2: Alkyl hoá:



Giai đoạn 3: Đóng vòng và dịch chuyển hydro:



Mỗi một phân tử C_6H_6 tương ứng ba phân tử alcan.

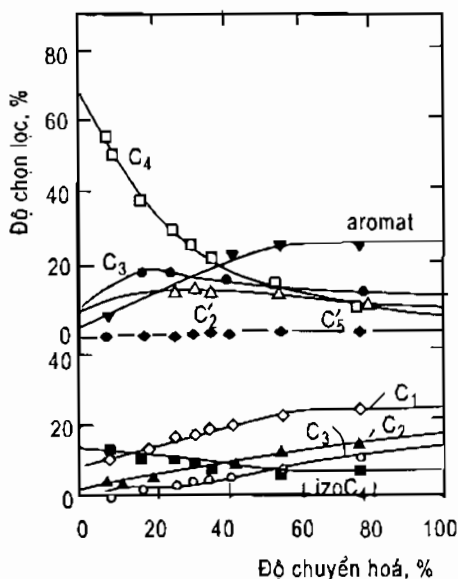
Một phản ứng như thế có khả năng xảy ra trên bất kỳ một axit rắn nào. Nhưng rõ ràng, do nhiệt độ cao, sự cốc hoá sẽ xảy ra nhanh. Chỉ có trên xúc tác zeolit có mao quản trung bình như ZSM-5, phản ứng mới có thể xảy ra mà không bị mất hoạt tính một cách nhanh chóng. Nhưng cũng phải tái sinh xúc

X.2.5. Quá trình thơm hoá *n*-butan và *izo*-butan

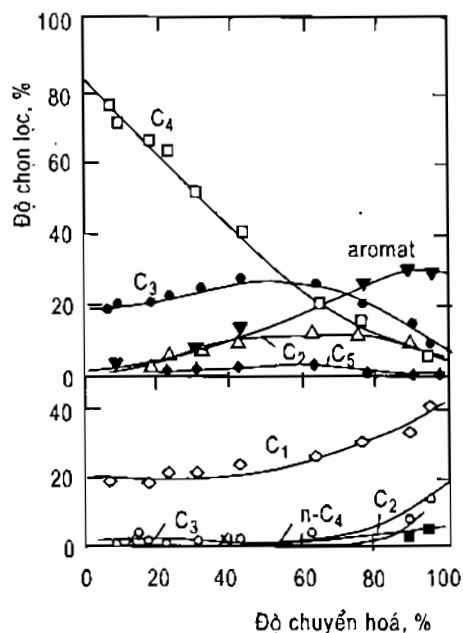
Phản ứng thơm hoá butan thường được thực hiện trên xúc tác lưỡng chức như Zn-ZSM-5. Độ chọn lọc của hydrocarbon thơm thường không cao, chỉ khoảng 20 đến 25% (hình X.7 và X.8). Nếu chỉ có xúc tác axit thì hiệu quả của quá trình lại càng thấp, do vậy phản ứng này ít có ý nghĩa.

X.2.6. Quá trình thơm hoá pentan và *n*-hexan

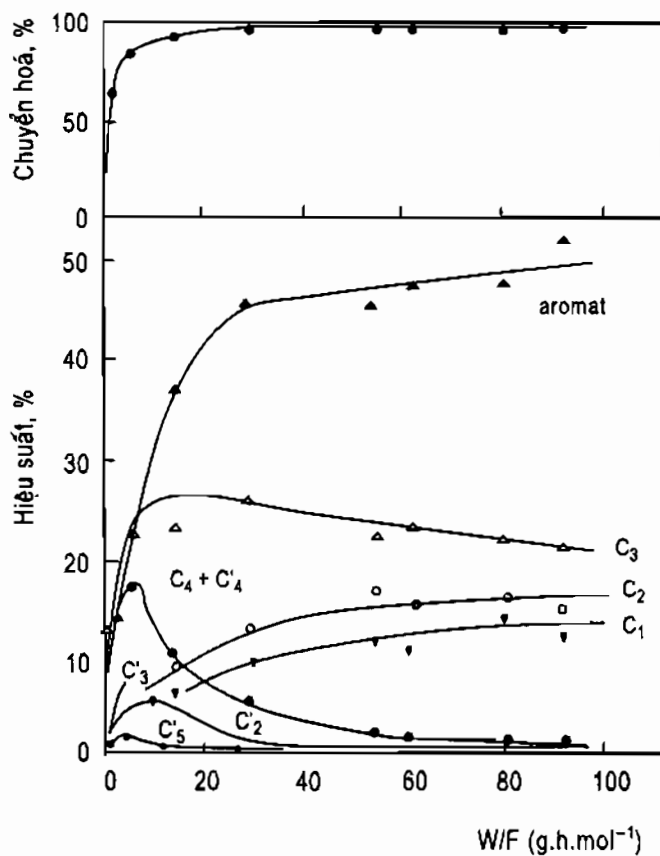
Thơm hoá pentan và *n*-hexan thường thực hiện trên xúc tác H-ZSM-5. Trong phản ứng này, sự phân bố sản phẩm phụ thuộc nhiều vào thời gian tiếp xúc. Hàm lượng hydrocarbon thơm thu được khoảng gần 50% (hình X.9).



Hình X.7. Độ chọn lọc sản phẩm phụ thuộc vào độ chuyển hoá *n*-butan trên Zn-ZSM-5
(773°K và 34,2 kPa)



Hình X.8. Độ chọn lọc sản phẩm phụ thuộc vào độ chuyển hoá *izo*-butan trên Zn-ZSM-5
(773°K, 8 kPa)



Hình X.9.

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến độ chuyển hoá và hiệu suất hydrocarbon trong phản ứng chuyển hoá *n*-hexan trên H-ZSM-5.

Điều kiện phản ứng: $T = 773^\circ\text{K}$, $p = 101 \text{ kPa}$.

Chương XI

QUÁ TRÌNH PHA TRỘN TẠO SẢN PHẨM

XI.1. Ý NGHĨA

Ngày nay, hầu hết các sản phẩm dầu mỏ đều là pha trộn, chứ không thể lấy trực tiếp từ một quá trình nào đó. Pha trộn nhằm nhiều mục đích khác nhau

- Pha chế nhằm làm tăng một số tính chất của sản phẩm cuối như: áp suất hơi bão hoà, trị số octan, tỷ trọng, độ nhớt, chỉ số độ nhớt... nhằm đáp ứng tiêu chuẩn về chỉ tiêu kỹ thuật và thoả mãn chất lượng của sản phẩm.

- Làm tăng sự linh hoạt của hệ thống lợi nhuận thu được từ nhà máy lọc dầu: trong nhà máy lọc dầu sản xuất ra các sản phẩm trung gian cơ sở. Từ các sản phẩm này có thể trộn lẫn với nhau tạo thành các sản phẩm cuối có tính chất khác nhau. Mục đích cũng là để sử dụng những thành phần có sẵn để tạo ra sản phẩm với chi phí tối thiểu và lợi nhuận tối đa. Ví dụ một nhà máy lọc dầu công suất trung bình có thể bán ra 1 tỷ gallon xăng mỗi năm, nếu tiết kiệm 1% cent cho mỗi gallon thì kết quả là lợi nhuận tăng thêm mỗi năm sẽ vào khoảng 100.00 USD.

- Hiện nay, các nhà máy lọc dầu đều sử dụng dây chuyền điều khiển tự động bằng máy tính để pha chế. Cách pha chế này gọi là pha chế tuyến tính. Máy tính sử dụng các chương trình tuyến tính để tối ưu hoá điều kiện pha trộn để lựa chọn các thành phần pha trộn nhằm sản xuất ra các sản phẩm với thể tích theo yêu cầu và chi phí thấp nhất.

- Các sản phẩm thường được pha trộn đó là: xăng, nhiên liệu phản lực, nhiên liệu diesel, dầu tải nhiệt, dầu nhờn. Trong các sản phẩm trên, xăng và dầu nhờn là hai loại được pha chế phổ biến nhất

XI.2. PHA TRỘN TẠO XĂNG

Pha chế tạo xăng nhằm nâng cao trị số octan, điều chỉnh áp suất hơi bão hoà, ngoài ra còn điều chỉnh một số các tính chất khác như tỷ trọng, độ nhớt...

XI.2.1. Pha trộn để tăng trị số octan

Để tăng trị số octan, người ta thường pha trộn vào xăng các thành phần cao octan như alkylat, izomerat, polymerat, butan, các hydrocacbon thơm riêng lẻ... Ngoài ra còn có thể pha thêm phụ gia. Để tránh ô nhiễm môi trường, ngày nay các loại phụ gia hay sử dụng là các chất oxygen: metanol, etanol, MTBE, MTBA...

Phương pháp pha chế được thực hiện tuyến tính và dựa theo công thức

$$B_i(ON)_i = \sum_{i=1}^n B_i(ON)_i$$

trong đó: B_i - tổng hàm lượng xăng pha trộn;

$(ON)_i$ - trị số octan yêu cầu;

B_i - hàm lượng cấu tử i ;

$(ON)_i$ - trị số octan của cấu tử i .

Người ta xác định trị số octan thu được bằng phương pháp thử nghiệm động cơ một xy lanh CFR.

XI.2.2. Pha trộn để điều chỉnh áp suất hơi bão hoà

Trong nhiều trường hợp, xăng thu được từ các quá trình lọc dầu là xăng nặng, có áp suất hơi bão hoà nhỏ (ví dụ điển hình là xăng reforming xúc tác). Để khắc phục nhược điểm này, người ta thường pha thêm các phần nhẹ vào để tăng áp suất hơi bão hoà, đảm bảo chỉ tiêu về phần cất phân đoạn để có thể khởi động động cơ ở điều kiện nguội. Các thành phần nhẹ để pha trộn thường là condensat đã được izome hoá, izomerat từ naphta nhẹ. Tùy theo tính chất của xăng gốc ban đầu và yêu cầu về áp suất hơi bão hoà của sản phẩm cuối mà tỷ lệ pha trộn sẽ khác nhau.

Một phương pháp khác hay sử dụng và rất có hiệu quả đó là pha trộn thêm n -butan với phân đoạn có nhiệt độ sôi 193°C để tạo cho xăng có áp suất hơi bão hoà (RVP) đạt yêu cầu. Lượng n -butan cần dùng được tính theo công thức sau:

$$M_t \cdot (RVP)_t = \sum_{i=1}^n M_i \cdot (RVP)_i$$

trong đó: M_t - tổng lượng mol pha trộn;

$(RVP)_i$ - áp suất hơi bão hoà Ried của sản phẩm, Psi;

M_i - số mol của cấu tử i ;

$(RVP)_i$ - áp suất hơi bão hoà của cấu tử i .

Ví dụ: RVP yêu cầu: 10 Psi

n -butan: MW = 58

RVP = 52

Lượng n -butan cần dùng là :

$$(2,17g).(5,38) + M.52 = (2,17g + M_{n\text{-butan}}) \cdot 10$$

$$11,723 + 52,0M = 21,79 + 10M$$

$$42,0M = 10,067$$

$$M_{n\text{-butan}} = 240 \text{ mol}$$

	BPD	lb/hr	MW	mol/hr
n -Butan	1,64	13,92	58	240

$$\text{Tổng 10 Psi RVP của xăng} = 21 + 1,64 = 22,64$$

Theo lý thuyết, để pha trộn sản phẩm có RVP đạt yêu cầu cần phải biết khối lượng phân tử (KLPT) trung bình của các thành phần. Mặc dù có nhiều cách để tính toán KLPT trung bình như dựa vào nhiệt độ sôi, trọng lượng riêng và hằng số đặc trưng K , nhưng phương pháp thực nghiệm của công ty Chevron là thuận tiện hơn cả. Chỉ số áp suất hơi pha trộn (VPBI) phụ thuộc vào RVP của các dòng nguyên liệu pha trộn. RVP của hỗn hợp tạo thành sau pha trộn có thể tính gần đúng bằng tổng thể tích các thành phần pha trộn với VPBI các thành phần đó. Phương trình như sau

$$RVP_{\text{hh pha trộn}} = \sum V_i (VPBI)_i$$

Trong trường hợp thể tích butan pha trộn để đạt RVP thoả mãn yêu cầu định trước sẽ được xác định theo phương trình sau:

$$A(VPBI)_a + B(VPBI)_b \longrightarrow W(VPBI)_w = (Y + W) (VPBI)_m$$

trong đó: A - lượng cấu tử a ;

W - lượng n -butan.

$$Y = A + B + C + \dots \longrightarrow \text{Lượng các cấu tử còn lại, trừ } n\text{-butan}$$

$(VPBI)_m$ là VPBI tương ứng với RVP yêu cầu.

Ví dụ: Cần RVP là 10 Psi thì $(VPBI)_m = 17,8$

$$17,8(21 + W) = 174,070 + 138W$$

$$(138 - 17,8)W = 373,8 - 174,070$$

$$120,2W = 199,730$$

$$W = 1,660 \text{ bbl butan yêu cầu.}$$

$$\text{Tổng lượng xăng có RVP 10 Psi là } 21 + 1,66 = 22,66 \text{ BPCD.}$$

Mặc dù kết quả này có sai số so với kết quả ở ví dụ trên (22,64) nhưng vẫn chấp nhận được trong điều kiện hoạt động bình thường của nhà máy lọc dầu.

Có thể tham khảo các thông số của thành phần pha trộn xăng ở bảng XI.1.

Bảng XI.1. Tính chất của các cấu tử pha trộn xăng

TT	Thành phần	RVP, Psi	MON	RON	°API
1	<i>i</i> -C ₄	71,0	92,0	93,0	
2	<i>n</i> -C ₄	52,0	92,0	93,0	
3	<i>i</i> -C ₅	19,4	90,8	93,2	
4	<i>n</i> -C ₅	14,7	72,4	71,5	
5	<i>i</i> -C ₆	6,4	78,4	79,2	
6	Xăng nhẹ (C ₅ - 180°F)	11,1	61,6	66,4	78,6
7	Xăng nhẹ izomerat	13,5	81,1	83,0	80,4
8	Xăng nặng	1,0	58,7	62,3	48,2
9	Hydrocrakat C ₅ ÷ C ₆	15,5	85,5	89,2	86,4
10	Hydrocrakat 190 ÷ 250°F	1,7	75,6	79,0	55,5
11	Hydrocrakat nặng	1,1	67,3	67,6	49,0
12	Xăng cốc hoá	3,6	60,2	67,2	57,2
13	Xăng cracking nhiệt C ₅ +	1,1	68,1	76,8	55,1
14	Xăng FCC 200 ÷ 300°F	1,4	77,1	92,1	49,5
15	Reformat, 94 RON	2,8	84,4	94,0	45,8
16	Reformat, 98 RON	2,2	86,5	98,0	43,1
17	Reformat, 100 RON	3,2	88,2	100,0	41,2
18	Alkylat, C ₄ =	4,6	95,9	97,3	70,3
19	Alkylat, C ₅ =	1,0	88,8	89,7	
20	Polymerat	8,7	84,0	96,9	59,5
21	Aromatic	1,1	94,0	107,0	

XI.2.3. Nguyên liệu để pha trộn

Nguyên liệu để pha chế xăng bao gồm phân đoạn xăng gốc nào đó và các thành phần pha trộn, trong đó có phụ gia. Đầu tiên phải biết được trị số octan theo yêu cầu cần pha chế, sau đó tính toán lượng nguyên liệu cần thiết để pha chế thành xăng có. Các chất trong thành phần pha chế thường là: reformat, FCC gasoline, hydrocrackat, polymerat, izomerat, alkylat. Ngoài ra còn có *n*-butan, các phụ gia oxygen như etanol, metanol, MTBE... *n*-butan cho vào ngoài tác dụng điều chỉnh áp suất hơi bão hòa, nó còn đóng góp đáng kể vào việc tăng trị số octan của xăng thu được.

XI.3. PHA TRỘN TẠO NHIÊN LIỆU PHẢN LỰC VÀ ĐIÊZEN

XI.3.1. Mục đích

Phân đoạn kerosen và phân đoạn gasoil nhẹ chưng cất từ dầu thô thông thường đã đáp ứng yêu cầu về chiều cao ngọn lửa không khói và trị số xetan để sản xuất nhiên liệu phản lực, dầu hoả dân dụng và nhiên liệu điêzen. Tuy nhiên, để có sản phẩm thương phẩm, còn nhiều các chỉ tiêu khác cần điều chỉnh, chẳng hạn như thành phần cất phân đoạn, tỷ trọng, độ nhớt, khả năng chống oxy hoá, khả năng chống tích điện... Vì vậy việc pha trộn là rất cần thiết. Đối với nhiên liệu điêzen, ngoài các mục đích trên, việc pha trộn còn nhằm đáp ứng tiêu chuẩn về lưu huỳnh của nhiên liệu.

XI.3.2. Nguyên liệu

a- Nhiên liệu phản lực

Nhiên liệu phản lực được pha chế từ các nguồn nguyên liệu sau:

- Phân đoạn kerosen thu từ tháp chưng cất khí quyển đã xử lý hydro;
- Phân đoạn naphta nặng (350 ÷ 400°F) từ tháp chưng cất khí quyển;
- Phân đoạn nhiên liệu phản lực (400 ÷ 525°F) từ quá trình hydrocracking;
- Các loại phụ gia khác nhau, trong đó có phụ gia chống tích điện, phụ gia chống tác động của vi sinh vật.

Các thành phần trên và phụ gia được tính toán một cách chi tiết rồi được pha chế trực tuyến để tạo ra sản phẩm yêu cầu.

b- Nhiên liệu điêzen

- Phân đoạn gasoil nhẹ từ tháp chưng cất khí quyển đã xử lý lưu huỳnh bằng hydro;

- Phân đoạn điêzen từ quá trình hydrocracking;
- Phân đoạn gasoil nhẹ, sản phẩm phụ từ quá trình cracking xúc tác;
- Phân đoạn điêzen thứ cấp thu được từ nhiệt phân dầu nhờn thải;
- Các loại phụ gia, trong đó có phụ gia tăng trị số xetan, phụ gia giảm khói thải đen, phụ gia chống tạo cặn trong động cơ, phụ gia phân tán...

Trong cả hai loại sản phẩm trên (nhiên liệu phân lực và nhiên liệu điêzen) cần phải chú ý đến hàm lượng aromatic và hàm lượng lưu huỳnh sao cho đảm bảo chỉ tiêu cho phép. Đối với phân đoạn điêzen thứ cấp, bằng phương pháp xử lý hydro (hydrotreating) có thể giảm hàm lượng lưu huỳnh xuống dưới 0,05%, giảm olefin và aromatic và tăng điểm anilin đến 89°C.

XI.4. PHA TRỘN TẠO DẦU NHỜN

XI.4.1. Mục đích

Dầu bôi trơn động cơ gọi tắt là dầu nhờn, là sản phẩm điển hình tạo ra do quá trình pha trộn. Với nguyên liệu ban đầu là dầu gốc được xử lý đặc biệt để đạt được chất lượng theo yêu cầu, thường phải pha thêm các loại phụ gia khác nhau để tạo ra hoặc tăng cường các tính chất mong muốn. Trước đây, khi công nghiệp dầu mỏ chưa phát triển, người ta có thể sử dụng trực tiếp dầu gốc, thậm chí dầu thực vật để bôi trơn. Tuy nhiên tính chất của nó sẽ nhanh chóng suy giảm và biến đổi. Để khắc phục vấn đề này và tăng cường khả năng bôi trơn, thường phải pha thêm các thành phần khác như các cấu tử có độ nhớt cao, một hay nhiều loại phụ gia v.v... Để xác định đúng chủng loại phụ gia, hàm lượng các chất pha chế, cần phải xuất phát từ các chỉ tiêu chất lượng cần phải có của dầu nhờn như: độ nhớt, chỉ số độ nhớt, khả năng chống oxy hoá, điểm chớp cháy, độ axit... mà sẽ được xem xét ở phần dưới đây.

XI.4.2. Các chỉ tiêu chất lượng của dầu nhờn cần đạt

Để pha chế tạo dầu nhờn thương phẩm, cần phải dựa vào các chỉ tiêu cần có của nó để tính toán lượng các thành phần pha chế. Thông thường là các chỉ tiêu chính cần phải đạt là: độ nhớt, chỉ số độ nhớt, khả năng chống oxy hoá, điểm chảy, điểm chớp cháy, nhiệt độ sôi độ axit v.v... Các chỉ tiêu đó cần được kiểm tra trực tuyến để điều chỉnh kịp thời lượng chất pha chế.

a- Độ nhớt

Là đặc trưng quan trọng nhất của dầu nhờn, là đại lượng đo lực cản nội tại của nó với dòng chảy. Độ nhớt càng cao thì dầu càng đặc và lớp màng dầu bám vào bề mặt càng dày. Phụ thuộc vào mục đích sử dụng mà lớp màng dầu phải mỏng và chảy tự do hay dày và có sức cản chảy lớn. Từ một loại dầu thô cho trước, phân đoạn có điểm sôi càng cao thì có độ nhớt càng cao. Vì vậy, độ nhớt của hỗn hợp nguyên liệu có thể chọn bởi phân đoạn chưng cất.

b- Chỉ số độ nhớt

Sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ được thể hiện qua chỉ số độ nhớt VI của dầu. Chỉ số độ nhớt càng cao, sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ càng ít. Chỉ số độ nhớt của dầu tự nhiên thay đổi theo thành phần của dầu thô. Chỉ số độ nhớt có giá trị âm và bằng không với dầu thô naphtenic và có giá trị khoảng 100 với dầu thô từ họ parafinic. Dầu được xử đặc biệt và chứa phụ gia có thể có chỉ số độ nhớt 130 và cao hơn. Phụ gia như polyizobutylen và polymetacrylic thường được trộn lẫn với nguyên liệu là dầu nhờn gốc để tăng chỉ số độ nhớt cho dầu nhờn. Dầu nhờn động cơ phải tạo thành lớp đủ mỏng ở nhiệt độ thấp để khởi động và đủ nhớt để động cơ làm việc ở nhiệt độ cao ($80 \div 120^{\circ}\text{C}$)

c- Điểm chảy mềm

Nhiệt độ thấp nhất (có thể tăng thêm 3°C) tại đó quan sát được dầu chảy mềm trong điều kiện thí nghiệm tiêu chuẩn. Đối với dầu động cơ, nhiệt độ chảy mềm thấp rất quan trọng để khởi động dễ dàng và để dầu có đủ độ nhớt cần thiết trong những ngày trời lạnh. Người ta chia ra hai loại điểm chảy mềm: điểm chảy mềm nhớt và điểm chảy sáp. Điểm chảy nhớt đạt được từ từ khi nhiệt độ hạ thấp hơn và độ nhớt của dầu tăng đến khi nó không chảy được trong điều kiện thí nghiệm tiêu chuẩn. Điểm chảy sáp xuất hiện đột ngột khi những tinh thể sáp của parafin kết tủa từ dung dịch và đặc lại. Phụ gia tác động tới tính chất của tinh thể sáp có thể được sử dụng để hạ thấp điểm chảy của dầu parafinic.

d- Khả năng chống oxy hoá

Nhiệt độ cao trong quá trình vận hành của động cơ đốt trong sẽ làm tăng tốc độ oxy hoá của dầu động cơ. Điều này đặc biệt đúng với dầu trong pitston, nơi mà nhiệt độ có thể lên tới $500 \div 700^{\circ}\text{F}$ ($260 \div 400^{\circ}\text{C}$). Quá trình

oxy hoá gây nên sự hình thành cốc và chất asphantic từ dầu parafinic và cặn dầu từ dầu gốc naphtenic. Phụ gia chống oxy hoá như các chất dạng phenol, kẽm dithiophosphat được trộn vào dầu để ngăn chặn quá trình oxy hoá và ảnh hưởng của nó.

e- Điểm chớp cháy

Điểm chớp cháy của dầu ít quan trọng với hoạt động của động cơ và được dùng chủ yếu để xác định thành phần hydrocacbon dễ bay hơi trong dầu. Có thể sử dụng điểm chớp cháy để phân biệt hai loại dầu cùng có độ nhớt trung bình, nhưng được tạo thành từ hai cách khác nhau: Cách 1: Pha trộn dầu có độ nhớt lớn và dầu có độ nhớt bé; cách 2: lấy dầu từ phân đoạn có độ nhớt trung bình. Điểm chớp cháy thấp cho biết có sự bay hơi hydrocacbon nhiều trong quá trình sử dụng. Điểm chớp cháy liên quan đến sự bảo quản tồn chứa dầu trong các điều kiện nhất định.

f- Nhiệt độ sôi

Với một loại dầu tho cho trước thì nhiệt độ sôi càng cao, khối lượng phân tử của các thành phần trong phân đoạn đó càng lớn và độ nhớt càng lớn. Khoảng nhiệt độ sôi và độ nhớt của một phân đoạn là nhân tố lớn nhất trong việc chọn hỗn hợp nguyên liệu dầu nhờn trong chưng cất chân không.

g- Độ axit

Sự ăn mòn kim loại phụ thuộc lớn vào sự tấn công của axit vào nó. Những axit hữu cơ được hình thành từ sự oxy hoá hydrocacbon của dầu trong điều kiện vận hành của động cơ và do axit sinh ra trong quá trình cháy. Dầu nhờn động cơ có chứa các chất đệm (hay phụ gia) để trung hoà các axit gây ăn mòn. Thông thường phụ gia phân tán và phụ gia tẩy rửa cũng có chứa những chất kiềm để trung hoà các axit độc hại. Hỗn hợp nguyên liệu dầu nhờn từ dầu thô parafinic có tính ổn định nhiệt và độ bền oxy hoá tốt, độ axit thấp hơn so với dầu nhờn từ dầu thô naphtenic. Chỉ số trung tính được sử dụng để đo độ axit hữu cơ trong dầu. Chỉ số này càng cao thì độ axit càng lớn.

XI.4.3. Công đoạn sản xuất dầu nhờn gốc

Đây công đoạn quan trọng nhất trong sản xuất dầu bôi trơn, nó quyết định tính chất sử dụng của dầu nhờn. Sau khi chưng cất dầu thô ở áp suất thường để thu các sản phẩm trắng, cặn còn lại (gọi là cặn mazut) được chưng

tiếp trong chân không (áp suất từ 10 ÷ 40 mm Hg) sẽ thu được các phân đoạn dầu nhờn khác nhau, từ dầu nhờn nhẹ, dầu nhờn trung đến dầu nhờn nặng tùy theo mục đích sử dụng. Các phân đoạn thu được cần phải xử lý để tách các thành phần không có lợi như nhựa, asphalten, hydrocacbon thơm đa vòng, sáp, lưu huỳnh, nitơ v.v... Các quá trình xử lý nhằm thay đổi các tính chất sau:

- * Giảm xu hướng tạo cặn cacbon → Khử asphalten bằng dung môi
- * Tăng cường chỉ số độ nhớt → Chiết bằng dung môi, hydrocracking
- * Hạ thấp điểm vẫn đục và điểm chảy mềm → Loại sáp bằng dung môi
- * Cải thiện màu sắc và tính kháng oxy hoá: Tách tạp chất của dầu thô bằng hydro, xử lý bằng đất sét
- * Hạ thấp độ axit hữu cơ → Xử lý bằng hydro, xử lý bằng đất sét

Mặc dù có những tác dụng chính của quá trình xử lý như đã nêu, cũng có những ảnh hưởng thứ cấp kèm theo. Chẳng hạn, tác dụng chính của quá trình tách sáp bằng dung môi là để hạ thấp điểm vẫn đục và điểm chảy mềm của dầu, nhưng quá trình này cũng làm giảm nhẹ chỉ số độ nhớt của dầu. Vì lý do kinh tế, chuỗi xử lý thường được sắp xếp như sau: Tách asphalten, chiết bằng dung môi, tách sáp, xử lý cuối (hydrocracking).

a- Tách asphalten bằng propan

Propan có tính chất đặc biệt là trong khoảng nhiệt độ từ 100 đến 206°F (40 đến 96,8°C) asphalten và nhựa hầu hết đều không tan trong propan, còn hydrocacbon thì hầu như tan hoàn toàn. Lợi dụng tính chất này, người ta thường lấy 4 đến 8 phần thể tích của propan trộn với 1 phần thể tích dầu. Dầu càng nặng thì tỷ lệ propan/dầu càng phải lớn. Hỗn hợp này cho vào tháp trích ly ngược dòng. Phần nhựa, asphalten không tan trong propan được tách riêng. Các cấu tử dầu nhờn sẽ tan vào propan, cho bay hơi propan sẽ thu được dầu nhờn sạch.

b- Trích ly bằng dung môi

Phương pháp trích ly bằng dung môi thường sử dụng để tách các chất như hydrocacbon thơm đa vòng, nhựa, asphalten. Có ba loại dung môi hay được sử dụng, đó là: Phenol, furfural, *n*-metylpiperidon (NMP). Mục đích của trích ly là tăng cường chỉ số độ nhớt, giảm khuynh hướng tạo cặn cacbon, cải thiện màu của dầu: làm cho dầu có màu sáng hơn. Bản chất của

phương pháp là dung môi hoà tan các cấu tử cần tách loại, nhưng không hoà tan dầu nhờn.

** Sử dụng dung môi furfural*

Dung môi furfural có độ hoà tan chọn lọc cũng khá cao, đắt tiền, và ít độc hại hơn phenol. Thông thường chọn tỷ lệ furfural/ dầu từ 2,1/1 đến 4,5/1 cho nguyên liệu là dầu nhẹ hay dầu nặng. Do furfural dễ bị oxy hoá nên khí trơ thường được sử dụng trong hệ thống để làm giảm quá trình oxy hoá và polyme hoá. Quá trình tách được thực hiện trong thiết bị ngược dòng giữa dầu và furfural. Nhiệt độ làm việc của tháp trích ly dao động từ 30°C đến 60°C từ đỉnh tới đáy. Dầu có độ nhớt càng lớn thì nhiệt độ càng phải cao. Dung môi furfural được tái sinh sau mỗi giai đoạn. Lượng furfural mất mát chỉ khoảng ít hơn 0,2% KL.

** Sử dụng dung môi phenol*

Dung môi phenol có hoạt tính hoà tan chọn lọc cao, rẻ tiền, nhưng độc hại. Do vậy quá trình trích ly phải được thực hiện trong hệ thống tuần hoàn kín. Trích ly bằng phenol cũng giống như furfural, nhưng việc thu hồi phenol dễ hơn furfural. Các thông số công nghệ của quá trình trích ly bằng phenol là: Quá trình thực hiện trong tháp trích ly đĩa đệm hoặc lỗ. Tỷ lệ phenol/dầu từ 1,1/1 đến 2,5/1 phụ thuộc vào độ nhớt của nguyên liệu dầu gốc. Độ nhớt của dầu càng cao thì lượng phenol càng nhiều. Phenol có đặc điểm là có thể hoà tan một lượng nhỏ parafin, naphten; vì vậy người ta thường thêm nước từ 3 đến 8% để hạn chế sự hoà tan đó. Tỷ lệ phenol mất mát khoảng từ 0,02% đến 0,04%.

** Sử dụng dung môi NMP*

Dung môi này có hoạt tính cao để tách thơm đa vòng và các chất có cực. Phương pháp dùng NMP để thay thế cho phenol do vấn đề an toàn với sức khoẻ và môi trường khi sử dụng phenol. NMP có tính chất khác so với phenol như: Nhiệt độ sôi cao hơn (22°C), nhiệt độ chớp cháy thấp hơn (64°C), hoà tan hoàn toàn trong nước, không có điểm đẳng phí với nước, độ nhớt thấp hơn 69% so với phenol. Lượng NMP thu hồi được nhiều hơn phenol. Hàm lượng mất mát chỉ vào khoảng 20% đến 50% lượng phenol mất mát.

c- Tách sáp

Tất cả các nguyên liệu sản xuất dầu nhờn trừ dầu thô naphtenic, phải được tách sáp, nếu không nó sẽ không chảy được ở nhiệt độ mong muốn.

Tách sáp là quá trình quan trọng và khó khăn trong quá trình sản xuất dầu nhờn. Có hai phương pháp ngày nay được sử dụng. Một phương pháp sử dụng quá trình làm lạnh để kết tinh sáp và dung môi hoà tan phần dầu để lọc sáp ra khỏi dầu. Phương pháp thứ hai là sử dụng quá trình hydrocracking để bẻ gãy các phân tử sáp thành hydrocacbon nhẹ. Có hai dung môi chính được sử dụng trong quá trình tách sáp bằng dung môi, đó là xeton và propan. Ngoài ra còn sử dụng hỗn hợp như metyl etyl xeton (MEX) với toluen. Dung môi có vai trò pha loãng cho phân đoạn dầu có khối lượng phân tử lớn để làm giảm độ nhớt của hỗn hợp và làm cho quá trình bơm, lọc dễ dàng hơn. Khoảng 85% dung môi được sử dụng là xeton và 15% được sử dụng là propan. Có thể tham khảo ưu nhược điểm của các dung môi xeton và propan theo các số liệu sau:

** Propan*

- Phổ biến, rẻ và dễ thu hồi hơn.
- Làm lạnh trực tiếp được thực hiện bằng hơi dung môi do đó giảm chi phí đầu tư và bảo dưỡng bể mặt làm lạnh.
- Tỷ lệ lọc cao có thể đạt được do propan có độ nhớt thấp ở nhiệt độ rất thấp.
- Loại asphalten và resin trong nguyên liệu.
- Chênh lệch nhiệt độ lớn giữa nhiệt độ lọc và nhiệt độ chảy mềm của dầu thương phẩm (từ 15°C đến 25°C).

** Xeton*

- Ít chênh lệch nhiệt độ giữa nhiệt độ lọc và nhiệt độ chảy mềm của dầu tách sáp (từ 5°C đến 10°C).
- Nhiệt độ chảy mềm thấp hơn.
- Thu hồi được phần lớn nhiệt lượng nhờ trao đổi nhiệt.
- Ít cần làm lạnh hơn.
- Yêu cầu làm lạnh nhanh.
- Tỷ lệ lọc tốt nhưng kém hơn propan.

Sau đây là các đặc trưng của quá trình tách sáp bằng các dung môi khác nhau.

** Tách sáp bằng xeton*

Phương pháp rộng rãi được sử dụng là hỗn hợp MEK-toluen. Trước đây người ta sử dụng MEK-benzen, tuy nhiên do sự độc hại của benzen mà ngày nay không sử dụng hỗn hợp này nữa. Dung môi được trộn với nguyên liệu rồi hạ nhiệt độ xuống giới hạn cần thiết, thông thường là -21°C . Bùn sáp được cho vào thùng quay để tách tinh thể sáp. Sau đó dung môi được thu hồi từ nước lọc và sáp bằng cách gia nhiệt và giai đoạn tiếp theo là chưng hơi nước. Dầu đã được tách sáp phải qua công đoạn cuối cùng để cải thiện màu sắc và ổn định màu.

** Tách sáp bằngpropan*

Khác với tách sáp bằng xeton, propan vừa là chất hòa tan vừa là chất làm lạnh trực tiếp. Nó hoà tan pha dầu, vì vậy nó ở trạng thái lỏng và đóng vai trò chất mang trung gian sau khi sáp kết tinh. Với vai trò chất làm lạnh, nó làm lạnh dầu bằng cách bay hơi. Tốc độ làm lạnh trung bình $1,5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút (thông thường 4°C cho những phút đầu và 1°C cho những phút cuối của quá trình). Trong quá trình làm lạnh bằng propan, tốc độ làm lạnh được giới hạn để tránh sốc nhiệt. Tỷ lệ propan/dầu thường trong khoảng 1,5/1 đến 3/1 tùy theo dầu nặng hay dầu nhẹ.

Nguyên liệu dầu có sáp được trộn lẫn với propan, được làm mát tới 27°C và được nạp vào thiết bị làm lạnh theo mẻ, là nơi mà quá trình làm lạnh được điều khiển bởi sự bay hơi propan. Thường mất 30 phút để làm lạnh đến nhiệt độ thích hợp. Chu trình được sắp xếp để khi một thiết bị làm lạnh một mẻ thì ở thiết bị khác huyền phù đặc được được tháo ra để đưa vào thùng lọc. Sáp được tách ra khỏi dầu trong thùng lọc quay. Bã lọc được rửa với propan lạnh trong thùng lọc để thu hồi tối đa dung môi.

d- Xử lý cuối: Hydrocracking

Hydrocracking nhằm làm giảm khối lượng phân tử trung bình của dầu nhờn. Nó phá huỷ cấu trúc đa vòng tạo các vòng nhỏ hơn. Có hai phương pháp hydrocracking chọn lọc để loại sáp ra khỏi dầu. Một phương pháp dùng một xúc tác duy nhất để làm giảm điểm chảy mềm; phương pháp còn lại sử dụng cả hai xúc tác để giảm điểm chảy mềm và tăng tính bền oxy hoá cho sản phẩm.

Để làm giảm điểm chảy mềm, cả hai phương pháp đều sử dụng zeolit tổng hợp. Zeolit này (loại mao quản trung bình có đường kính 6 Å) có hoạt tính cracking chọn lọc *n*-parafin và ít gây phản ứng với *iso*-parafin. Phản ứng xảy ra trong thiết bị có lớp xúc tác cố định với các điều kiện sau: Nhiệt độ phản ứng $290 \div 370^{\circ}\text{C}$, áp suất $300 \div 2000$ Psi, áp suất riêng phần H_2 là $250 \div 1500$ Psi. Hiệu suất cho dầu tách sáp nhiều hơn từ 0 đến 15% so với tách sáp bằng dung môi.

Ưu điểm của phương pháp tách sáp bằng hydrocracking chọn lọc so với tách sáp bằng dung môi như sau:

- Tạo ra sản phẩm có điểm chảy mềm thấp và điểm đục thấp từ nguyên liệu parafinic.
- Chi phí đầu tư thấp.
- Tăng hiệu suất của nguyên liệu cơ bản cho sản xuất dầu nhờn.
- Không cần các xử lý nào tiếp theo.

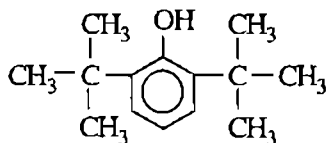
XI.4.4. Công đoạn pha chế phụ gia tạo sản phẩm cuối

Sau khi thực hiện các quá trình xử lý để tạo dầu gốc, cần phải công đoạn tiếp theo, đó là pha chế phụ gia để tạo dầu thương phẩm. Thường thì người ta pha chế nhiều loại phụ gia khác nhau, mỗi loại tăng cường một hay vài tính chất nhất định. Quá trình pha chế phải tuân theo tiêu chuẩn quy định, ví dụ như ASTM, GOST, DIN hoặc TCVN. Quá trình pha trộn thường được thực hiện trong thiết bị gia nhiệt có khuấy hoặc thực hiện trực tiếp trên đường ống và phân tích trực tuyến để điều chỉnh thành phần pha chế là dầu gốc và phụ gia. Dưới đây là một số phụ gia điển hình dùng để pha chế.

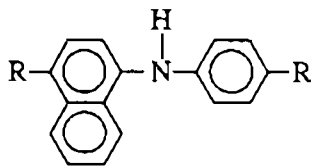
a. Phụ gia chống oxy hoá

Các chất chống oxy hoá thường sử dụng là các anky phenol, các aminophenol, các dẫn xuất của photpho và các chất cơ kim khác. Cơ chế hoạt động của các phụ gia chống oxy hoá là làm ngắt mạch phản ứng dây chuyền của các peroxyt, các gốc tự do, được tạo ra bởi sự oxy hoá các *n*-RH, thay các gốc hoạt động bằng gốc của phụ gia ổn định và hầu như không hoạt động, không tham gia vào phản ứng oxy hoá theo cơ chế gốc chuỗi. Lượng phụ gia đưa vào tùy thuộc vào từng nhóm và chiếm khoảng $0,5 \div 3\%$.

Có thể đưa ra một vài chất phụ gia loại này như sau:



2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crezo

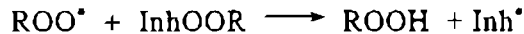
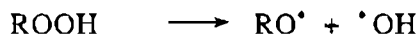
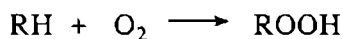


phenyl- α -naphthylamin

Ngoài ra, có thể sử dụng các dẫn xuất của kẽm: Kẽm dialkyldithiophotphat.

Loại phụ gia chống oxy hoá này có tính năng hoạt động ở nhiệt độ cao, được sử dụng phổ biến trong dầu động cơ.

Có thể mô tả cơ chế phản ứng ức chế quá trình oxy hoá như sau:

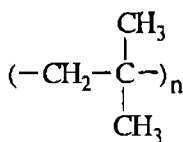


(trong đó InhOOR là phụ gia như phenol, amin).

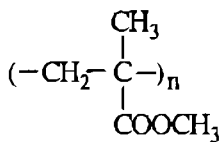
Theo cơ chế như trên, phụ gia có tác dụng giảm mức độ oxy hoá của dầu nhờn và kéo dài chu kỳ cảm ứng. Trong quá trình ức chế oxy hoá, phụ gia sẽ bị tiêu hao. Do đó, sau một thời gian sử dụng, có thể phải bổ sung thêm loại chất này. Khi dầu nhờn thải cần tái sinh, chức năng của các phụ gia hầu như hết tác dụng. Do vậy sau khi tái sinh cần bổ sung phụ gia mới hoàn toàn.

b. Phụ gia tăng độ nhớt

Các phụ gia nhóm này thông thường bao gồm polyme:



poly-*izo*-butylen



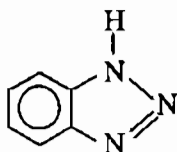
polymetacrylat

Các poly-*izo*-butylen có trọng lượng phân tử từ 10.000 + 20.000. Các polymetacrylat có các nhánh alkyl có số nguyên tử cacbon từ 4 + 22 và mạch polyme có 12 + 18 nguyên tử cacbon. Hàm lượng phụ gia cho vào có thể lên tới 10%.

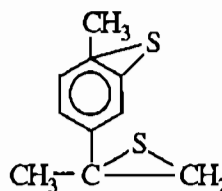
Cơ chế làm tăng độ nhớt của các polyme này như sau: các polyme tồn tại ở dạng xoắn chặt trong dầu gốc lạnh (là dung môi có khả năng hoà tan kém) và duỗi ra thành dài dài trong các dầu gốc nóng (là dung môi có khả năng hoà tan tốt hơn). Dạng trải rộng của phân tử polyme sẽ làm tăng độ nhớt của dầu. Khi tăng độ nhớt theo kiểu này, sẽ làm giảm tốc độ thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ, có nghĩa là cải thiện được cả chỉ số độ nhớt VI.

c. Phụ gia chống ăn mòn

Để chống sự ăn mòn, thường sử dụng các loại chất của lưu huỳnh, nitơ, photpho... Tác dụng chủ yếu của các chất phụ gia này là tạo trên bề mặt kim loại các lớp màng mỏng bảo vệ khỏi các chất xâm thực. Bao gồm trong các phụ gia chống ăn mòn là các chất phụ gia chống gỉ. Cơ chế ở đây là ngăn chặn phản ứng điện hoá trên bề mặt kim loại. Các chất phụ gia chống gỉ thường là các chất có hoạt tính bề mặt như dầu khoáng nitro hoá, dầu khoáng sunfua hoá, một số xà phòng trên cơ sở axit béo tổng hợp. Các chất chống ăn mòn điển hình là benzothiazol và tecpen sunfua.



Benzothiazol



Tecpen sunfua

Ngoài ra còn một loại các phụ gia khác.

Chương XII

QUÁ TRÌNH HYDRO HOÁ, DEHYDRO HOÁ

XII.1. KHÁI NIỆM

Hydro hoá bao gồm các phản ứng sau:

1. Hydro hoá các liên kết không no (liên kết đôi, liên kết ba) thành no.
2. Hydro hoá các hợp chất nitryl ($R-CN$) thành amin.
3. Hydro hoá gãy mạch (hydrocracking).
4. Hydro hoá để tách các nguyên tố dị thể (S, N) ra khỏi chất hữu cơ (hydrodesulfur hoá và hydrodenitơ hoá).

Trong các phản ứng trên, hydrocracking, hydrodesulfur và hydrodenitơ hoá ta đã xét ở phần chuyển hoá xúc tác hydro.

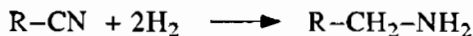
Trong phần này ta chỉ đề cập đến hydro hoá các liên kết không no (liên kết đôi, liên kết ba) thành hợp chất no và hydro hoá các hợp chất nitryl ($R-CN$) thành amin.

Một số đặc điểm:

Phản ứng hydro hoá có thể tiến hành trong pha lỏng cũng như trong pha rắn, ví dụ:

Hydro hoá dầu thực vật thành mỡ tiến hành trong pha lỏng.

Hydro hoá nitryl thành amin tiến hành trong pha hơi:



Một số quá trình tiến hành ngay trong thiết bị cao áp ở $200^\circ C$, áp suất 50 bar.

Hydro là chất khí tạo giới hạn nổ với không khí ở 4% và 74% thể tích, do vậy cần đề phòng và ngăn ngừa khả năng này.

XII.2. XÚC TÁC HYDRO HOÁ

Phần lớn các xúc tác hydro hoá đều là các kim loại chuyển tiếp và các

kim loại quý hiếm như Pd, Pt, Rh, Ru, hoặc Co, Ni, Fe.

Các kim loại này thường được mang trên các chất mang, hoặc đồng kết tủa với các oxyt kim loại được sử dụng làm chất mang.

Người ta thường điều chế xúc tác hydro hoá bằng các phương pháp sau đây:

1. Phân huỷ muối hữu cơ :

Thường phân huỷ các muối hữu cơ như muối formiat hay axetat, oxalat... ở 200°C. Ví dụ, để điều chế niken người ta phân huỷ formiat niken... xúc tác này thường dùng cho phản ứng hydro hoá dầu béo (dầu không no) thành mỡ.

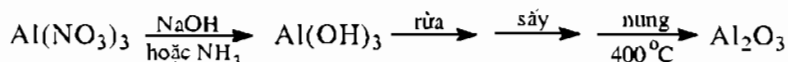
2. Khử muối của kim loại trong dung dịch.

3. Khử muối hoặc oxyt kim loại trực tiếp bằng hydro. Đây là phương pháp phổ biến nhất để điều chế xúc tác.

Có các dạng xúc tác sau:

1) *Xúc tác ngâm tẩm*: Ví dụ, để điều chế xúc tác Ni/Al₂O₃ ta làm như sau:

- Điều chế oxyt nhôm:



- Tẩm dung dịch Ni(NO₃)₂ (tùy theo nồng độ cần) lên Al₂O₃ được Ni(NO₃)₂/Al₂O₃. Sau đó nung xúc tác trên ở 400°C được NiO/Al₂O₃.

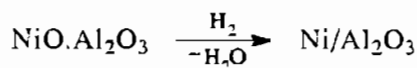
- Khử Ni bằng H₂ (hỗn hợp H₂ + N₂) ở 120°C được Ni/Al₂O₃.

- Các chất mang được sử dụng là SiO₂ ; TiO₂ ; MgO ; Al₂O₃.

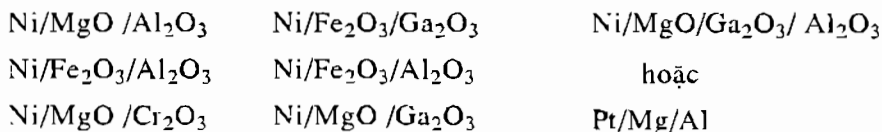
2) *Xúc tác đồng kết tủa*:

Người ta thấy rằng, xúc tác được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa có độ đồng đều cao hơn, bề mặt riêng lớn hơn. Trước đây xúc tác này được điều chế bằng cách:

Lấy dung dịch hỗn hợp Ni(NO₃)₂ và Al(NO₃)₃ đem kết tủa bằng dung dịch NaOH (hoặc NH₄OH) ở môi trường pH = 8 ÷ 9, nhiệt độ phòng, thu được hỗn hợp Ni(OH)₂ và Al(OH)₃; rửa sạch bằng nước cất, đem sấy ở 80°C trong 14 giờ; nung tiếp ở 400°C trong 5 giờ, thu được NiO.Al₂O₃; khử bằng H₂ (hỗn hợp H₂ + N₂) ở 120°C; cuối cùng thu được Ni/Al₂O₃.



Ngày nay người ta nhận thấy rằng, cho thêm các oxyt kim loại khác thì hoạt tính xúc tác hydro hoá tăng lên, có thể lấy ba oxyt kim loại, hoặc bốn oxyt kim loại. Ví dụ:



Những xúc tác này cũng được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa như trên (theo lượng tính toán đối với các oxyt kim loại), phổ biến dùng tỷ lệ:

$$\text{Ni/Mg/Al} = 50/15/35;$$

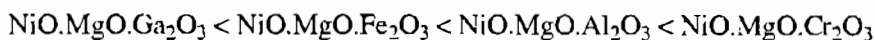
$$\text{Ni/Mg/Ga/Al} = 50/15/17/18 \text{ hoặc } = 10/15/25/10$$

Qua số liệu thực nghiệm của phòng thí nghiệm xúc tác Viện Hàn lâm Khoa học Pháp thấy rằng, các oxyt kim loại đồng kết tủa với Ni cũng có vai trò rất lớn trong việc nâng cao hoạt tính của xúc tác. Chẳng hạn:

Với phản ứng $\text{RCN} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$ xúc tác cho phản ứng này là Ni, song nếu có mặt Al₂O₃, Cr₂O₃, độ chuyển hoá tăng mạnh; còn nếu có mặt của Ga₂O₃, sẽ làm cho độ chọn lọc tăng mạnh.

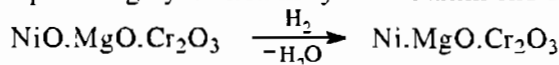
Do vậy, người ta tiến tới chế tạo xúc tác hydro hoá bằng cách đồng kết tủa hỗn hợp oxyt kim loại NiO.MgO.Al₂O₃.Ga₂O₃, sau đó khử bằng H₂, sẽ được Ni.MgO.Al₂O₃.Cr₂O₃ hoặc Ni.MgO.Al₂O₃.Ga₂O₃.

Bề mặt riêng của xúc tác cũng ảnh hưởng tới độ chuyển hoá của phản ứng:



$$98,65 \text{ m}^2/\text{g} \quad 195,24 \text{ m}^2/\text{g} \quad 220,34 \text{ m}^2/\text{g} \quad 302,63 \text{ m}^2/\text{g}$$

Kết quả của phản ứng hydro hoá nitril thành amin cho biết xúc tác:



có hoạt tính cao hơn. Còn Ni.MgO.Cr₂O₃.Ga₂O₃ có độ chọn lọc rất cao.

Loại xúc tác Ni.MgO.Cr₂O₃.Ga₂O₃ vừa cho độ chuyển hoá nitril cao, vừa cho độ chọn lọc cao, có nghĩa là hoạt tính xúc tác cao, vì vậy bắt đầu được sử dụng ở Pháp như là một phát minh mới.

Xúc tác Pt ít được dùng hơn vì Pt đắt, và lại với Pt, hoạt tính xúc tác hydro hoá cũng không cao hơn Ni, trong một số trường hợp hoạt tính còn thấp hơn Ni, do vậy đa số các phản ứng hydro hoá sử dụng Ni.

3) Xúc tác oxyt :

Một số oxyt kim loại như MgO ; Cr_2O_3 ; Fe_2O_3 ; ZnO ; MoO_3 ; WO_3 hoặc hỗn hợp hai oxyt $\text{ZnO.Cr}_2\text{O}_3$ và $\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$ đều có thể làm xúc tác cho quá trình hydro hoá, trong hai loại (xúc tác kim loại và xúc tác oxyt) thì xúc tác kim loại là xúc tác điển hình hơn, mỗi loại có tính chất xúc tác cho các loại phản ứng nhất định. Ta sẽ xét ở phần sau.

4) Xúc tác niken Reney:

Niken Reney là một xúc tác được Murray Reney tìm ra năm 1925 - 1927 và từ đây là một loại xúc tác được sử dụng rộng rãi trong quá trình hydro hoá. Xúc tác niken Reney được ứng dụng trong công nghiệp để sản xuất các chất như hexametylen diamin (để sản xuất ra tơ sợi tổng hợp), sản xuất ra xyclohexan, toluen, diamin .

Xúc tác này được sử dụng trong công nghiệp hoá dầu với một số lượng rất lớn (trên 1000 tấn/ năm) ở Pháp.

Ni là xúc tác rẻ tiền, dễ kiếm, nó xúc tác trong quá trình hydro hoá tất cả các liên kết không no như: $-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\text{C}\equiv\text{C}-$; $-\text{C}=\text{C}-$; $=\text{C}=\text{O}$, vòng thơm, hợp chất nitro ($\text{R}-\text{NO}_2$) và một số khác. Xúc tác niken Reney có độ ổn định cao, ngay cả khi điều chế không được cẩn thận thì nó vẫn có hoạt tính cao, khi vào nước nó tạo huyền phù rồi bị lắng đọng, có thể tách ra khỏi phản ứng.

Xúc tác niken Reney là xúc tác bao gồm Ni-Al (50% trọng lượng), được sử dụng rất phổ biến do có hoạt tính cao. Có thể thay thế Al bằng các kim loại khác như: Ni - kim loại kiềm, NiZn, NiMg, NiSi. Tuy nhiên Ni-Al vẫn là xúc tác tốt nhất so với các xúc tác khác.

Nếu hàm lượng Ni trong xúc tác khoảng 59% sẽ tạo thành hợp kim với công thức Ni_2Al_3 . Với hàm lượng Ni 42% xác định bởi công thức NiAl. Nếu $\text{Ni} \leq 28\%$ tương ứng với công thức NiAl_3 .

Nhược điểm của xúc tác này là rất dễ vỡ (không bền) vì nó không thể tiếp xúc với không khí (khi tiếp xúc với không khí nó bị cháy), do đó khi dùng nó trong dung dịch hữu cơ dễ gây ra hoả hoạn. Nhược điểm nữa là khó tái sinh.

Xúc tác niken Reney, ngoài hợp kim Ni-Al còn có những thành phần khác như NiZn, NiMg, NiSi , Ni - đất hiếm, những chất hợp kim NiZn, NiMg khó sản xuất vì khả năng bay hơi của những kim loại này rất mạnh, do vậy

sẽ mất một lượng đáng kể các kim loại này, trong khi đó NiSi khó bị phá huỷ, bột Ni nhận được kém hoạt động.

Sản xuất hợp kim Ni+Al (có 50% Ni):

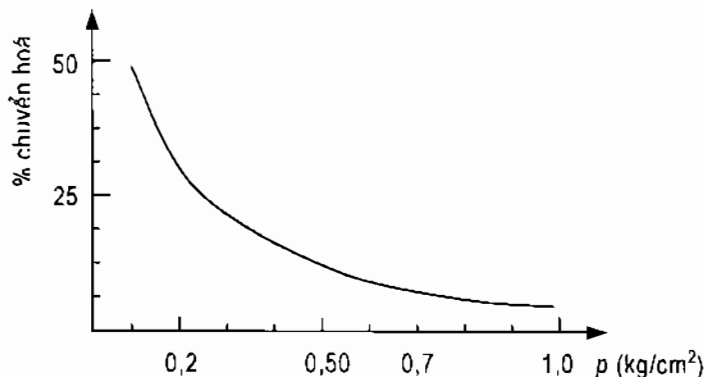
Để sản xuất trên quy mô lớn, người ta dùng một lò cảm ứng có nhiệt độ 700°C, các hạt Ni + Al cho vào lò sẽ nóng chảy. Quá trình hoà tan Ni trong Al toả nhiệt mạnh, nên phải cẩn thận kéo bắn các hạt kim loại vì nhiệt độ rất cao (gần 2000°C). Tận dụng nhiệt toả ra để đốt cháy, do vậy cần lò tự động, ít thao tác. Các chất nóng chảy ở trong chén, được đông nhất khi khuấy bằng đĩa grafit, làm lạnh bằng cách thổi không khí vào (không có hơi nước, vì lúc ấy H₂O tác dụng với Al giải phóng H₂ gây nổ). Hợp kim được đập ra dễ dàng, dưới dạng bột, để dễ tác dụng với NaOH (lúc này Al hoà tan) còn lại Ni là xúc tác cho phản ứng hydro hoá.



Hợp kim NiAl chứa ít hơn 60% Ni dễ dàng tác dụng hơn với NaOH theo phản ứng này. Nếu Al càng nhiều thì càng dễ dàng phá huỷ hợp kim. Pha Ni₂Al₃ bị phá huỷ khi đun đến 50°C.

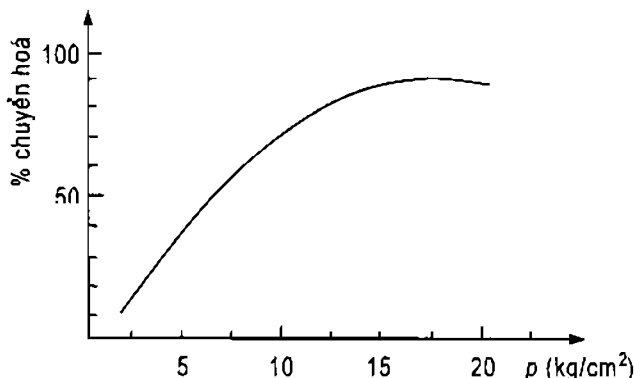
Ngoài điều kiện chân không, nhiều khi người ta còn pha loãng khối phản ứng bằng khí trơ, điều đó cũng dẫn đến giảm áp suất riêng phần của phản ứng, làm giảm sản phẩm phụ.

Phản ứng hydro hoá và dehydro hoá phụ thuộc rất nhiều vào áp suất (vì là phản ứng giảm và tăng thể tích), điều đó được chỉ ra ở hình XII.1 và XII.2.

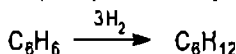


Hình XII.1. Sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hoá *n*-butylen thành butadien vào áp suất ở $t^\circ\text{C} = 860^\circ\text{C}$ $\text{C}_4\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$

Dehydro hoá là quá trình tăng thể tích nên áp suất thấp sẽ tạo điều kiện cho độ chuyển hoá tăng. Còn hydro hoá là phản ứng giảm thể tích, nên phải tiến hành ở áp suất cao hơn và nhiệt độ thấp, từ 100 đến 350°C (hình XII.2).



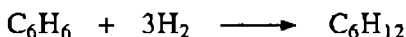
Hình XII.2. Sự phụ thuộc hiệu suất chuyển hoá của phản ứng



vào áp suất, ở 200°C và tỷ lệ $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1 : 3$.

Trong công nghiệp người ta thường tiến hành phản ứng ở $p = 1,5 \div 5 \text{ kg/cm}^2$, $t^\circ = 300 \div 400^\circ\text{C}$

Với phản ứng hydro hoá, một yếu tố khác để tăng cường độ chuyển hoá đó là dư H_2 . Ví dụ :



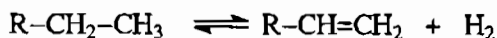
Nếu tỷ số mol là 1 : 3 thì $\eta = 95,7\%$; nếu tỷ số mol là 1 : 10 thì $\eta = 99,5\%$.

5) Xúc tác hỗn hợp kim loại

Ngày nay, các xúc tác hỗn hợp được sử dụng phổ biến do đặc tính nổi trội của chúng như: hoạt tính cao, dễ tái sinh, ít bị ngộ độc. Các hỗn hợp hay được sử dụng là: $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$; $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3$; $\text{Ni-Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$. Chúng được điều chế đầu tiên dưới dạng NiO , CoO ... sau đó khử đến kim loại bằng H_2 .

XII.3. HOÁ HỌC VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG HYDRO HOÁ VÀ DEHYDRO HOÁ

Phản ứng hydro hoá và dehydro hoá là phản ứng thuận nghịch, trong đó hydro hoá là quá trình toả nhiệt, dehydro hoá là quá trình thu nhiệt. Ví dụ:

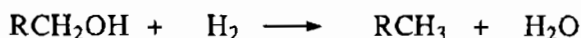
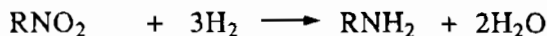


Như vậy đối với phản ứng thuận (hydro hoá) cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phải (phía thuận) khi nhiệt độ giảm. Còn khi tăng nhiệt độ sẽ thuận tiện cho quá trình dehydro hoá.

Trong phản ứng hydro hoá có tách nước, cân bằng thường được dịch chuyển về phía phải nhiều:



Đặc biệt đối với phản ứng hydro hoá hợp chất nitro thành amin hoặc hydro hoá rượu thành hydrocacbon, là các phản ứng không thuận nghịch:



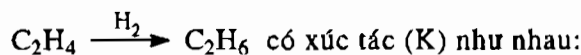
Quá trình dehydro hoá là quá trình thu nhiệt nên cần phải tiến hành ở nhiệt độ cao hơn so với hydro hoá (khoảng $200 + 650^\circ\text{C}$), trong đó: dehydro hoá rượu, amin: $200 + 400^\circ\text{C}$; dehydro hoá hydrocacbon: $500 + 650^\circ\text{C}$.

Dehydro hoá với sự tăng thể tích (tách H_2) nên khi giảm áp suất sẽ dẫn đến tăng hiệu suất chuyển hoá, vì vậy dehydro hoá thường tiến hành ở áp suất gần bằng áp suất khí quyển, nhiều quá trình thực hiện ở áp suất chân không.

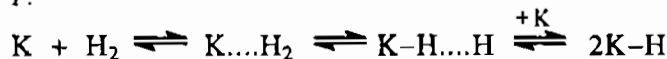
Ví dụ, ở 595°C , chuyển hoá etylbenzen thành styren khi áp suất 1 at cho hiệu suất 40%, khi áp suất 0,1 at thì cho hiệu suất 80%.

Cơ chế phản ứng:

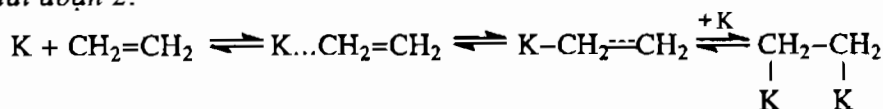
Xúc tác có vai trò kích hoạt tác nhân H_2 . Chẳng hạn sơ đồ hydro hoá:



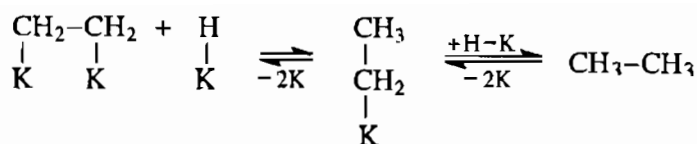
Giai đoạn 1:



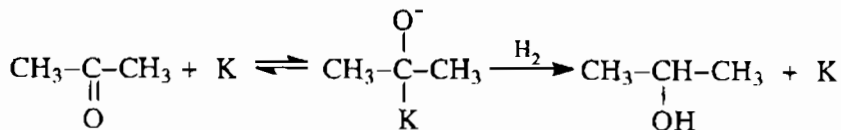
Giai đoạn 2:



Giai đoạn 3:



Cơ chế phản ứng hydro hoá hợp chất cacbonyl khác so với cơ chế trên:



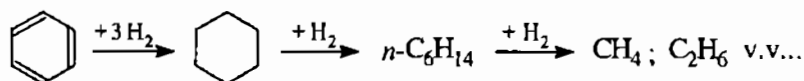
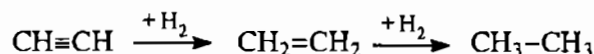
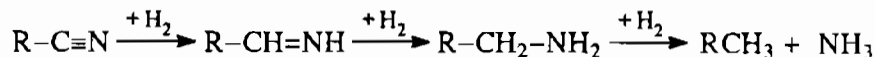
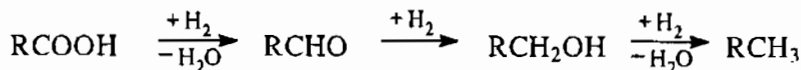
Khả năng tham gia phản ứng hydro hoá và dehydro hoá như sau:

olefin > axetylen > hợp chất thơm

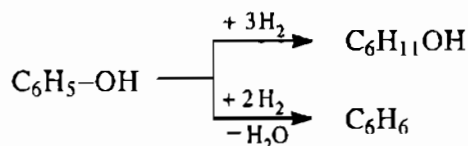
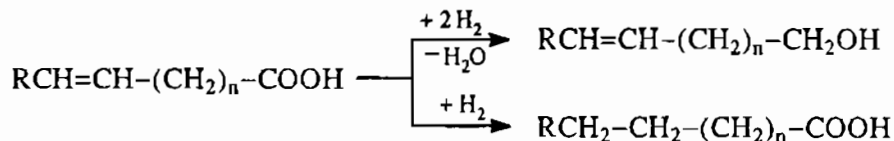
aldehyt > xeton > nitryl > axit hữu cơ

* *Tính lựa chọn của phản ứng hydro hoá và dehydro hoá*

Tính lựa chọn phụ thuộc vào sự phát triển phản ứng song song và nối tiếp:

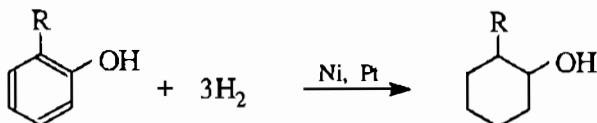


Mặt khác, ở một số chất hữu cơ có thể có nhóm chức hoặc nối đôi mà ta cần hydro hoá một trong các nhóm đó. Ví dụ:

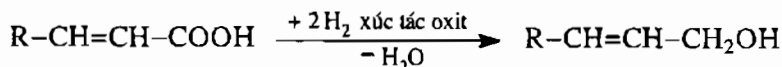


Tính chọn lọc của phản ứng phụ thuộc vào nhiều yếu tố: xúc tác, nhiệt độ v.v...

Người ta thấy rằng, các xúc tác kim loại (Pd, Pt, Ni) không có khả năng hoạt hoá các phân tử phân cực và nhóm chức, vì vậy các xeton không no, axit hữu cơ, dẫn xuất hydrocarbon thơm được hydro hoá liên kết C=C và giữ nguyên nhóm chức phân cực. Ví dụ:



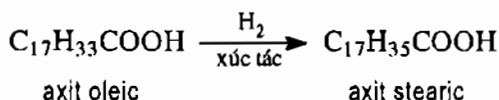
Mặt khác các xúc tác oxyt lại có khả năng hấp thụ các nhóm chức, vì vậy trên xúc tác này sẽ xảy ra hydro hoá với sự bảo toàn liên kết $C=C$:



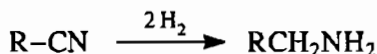
Ngoài ra, sự lựa chọn còn phụ thuộc vào nhiệt độ. Ở nhiệt độ thấp thường xảy ra hydro hoá liên kết không no mạch hở. Nhiệt độ cao làm cho chuyển hoá sâu hơn và sẽ xảy ra hydro hoá liên kết đôi trong vòng benzen hoặc nhóm chức.

XII.4. ỨNG DỤNG CỦA QUÁ TRÌNH HYDRO HOÁ VÀ DEHYDRO HOÁ

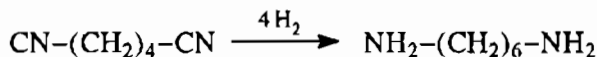
1. Phản ứng hydro hoá thường ứng dụng để hydro hoá dầu béo thành mỡ. Quá trình đã được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp. Ví dụ:



Hydro hoá hợp chất nitril thành amin:



Phản ứng này còn dùng để điều chế diammin, là bán nguyên liệu cho tổng hợp tơ sợi:



Ngày nay, quá trình hydro hoá còn sử dụng để làm sạch các sản phẩm dầu mỏ, như hydro hoá làm sạch dầu nhờn, hydro hoá để khử hydrocacbon

thơm nhằm giảm lượng các chất này trong nhiên liệu phân lục, nhiên liệu diesel.

Đặc biệt trong bối cảnh bảo vệ môi trường, các tiêu chuẩn về nhiên liệu sạch ngày càng được thắt chặt thì quá trình hydro hoá nhằm khử benzen có trong xăng là một trong những phương pháp làm giảm benzen xuống còn dưới 1%, đáp ứng tiêu chuẩn ASTM. Quá trình khử aromatic thường được thực hiện ở $370 \div 400^{\circ}\text{C}$ với áp suất hydro là 1500 Psi (10,3 MPa).

2. Phản ứng dehydro hoá thường được ứng dụng trong các quá trình sau:

- Khử hydro của rượu, sản xuất được aldehyt và xeton.
- Khử H_2 của etyl benzen, sản xuất styren (xúc tác oxyt).
- Khử H_2 của parafin, sản xuất butadien (xúc tác oxyt).
- Hydro hoá làm sạch dầu như hydrodesulfua, hydrodenitơ.

3. Dehydro hoá alcan:

Chuyển hoá các alcan thành olefin tương ứng là một biện pháp có thể làm tăng chất lượng của các alcan nhẹ. Từ olefin, có thể sản xuất ra dầu nhờn tổng hợp bằng phản ứng oligome hoá, sản xuất hydrocacbon thơm làm tăng chất lượng của xăng, hoặc là nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu.

Xúc tác dehydro hoá alcan thường được sử dụng là:

+ Cr_2O_3 , Al_2O_3 dưới dạng hạt rất nhỏ ($< 100 \mu\text{m}$).

+ Pt, Sn, Th/ Al_2O_3 (xúc tác của UOP), đây là kiểu xúc tác sử dụng để dehydro hoá *n*-alcan mạch dài ($\text{C}_{10} \div \text{C}_{14}$).

Gần đây, xuất hiện loại xúc tác Pt.In/silicalit. Đây là loại xúc tác rất tốt đối với phản ứng dehydro hoá các alcan nhẹ. Cơ chế là do sự có mặt của các hạt hợp kim rất nhỏ Pt, In ($\phi < 10 \text{ \AA}$) nằm trong các hốc của silicalit (ZSM-5 không nhôm) sẽ làm cho mao quản của zeolit bị nhỏ đi, không gian hẹp xung quanh các hạt kim loại cản trở sự hình thành cốc (phân tử lớn công kênh), chính vì vậy mà hầu như chỉ xảy ra phản ứng tách H_2 để tạo thành olefin.

Chương XIII

LÀM SẠCH CÁC SẢN PHẨM DẦU MỎ

XIII.1. Ý NGHĨA CỦA QUÁ TRÌNH

Các phân đoạn dầu mỏ sau khi chưng cất, phần lớn chưa sử dụng được ngay, bởi vì trong đó còn chứa các tạp chất không có lợi cho việc sử dụng như: nhựa, các chất chứa S, N, các axit, các chất chứa oxy khác.

Do vậy trước khi đưa vào sử dụng phân đoạn nào đó, dầu mỏ cần phải được làm sạch.

Phương pháp làm sạch phụ thuộc vào bản chất của các sản phẩm dầu mỏ và mục đích sử dụng tiếp theo. Chẳng hạn như:

- Phân đoạn có chứa axit naphtenic và các axit khác, thì chúng được tách bằng kiềm.
- Các chất chứa S ở dạng axit (hầu hết các phân đoạn đều có) thì có thể làm sạch bằng kiềm hoặc hấp thụ bằng các dung môi khác nhau. Nếu S ở dạng H_2S hoặc mercaptan, sử dụng phương pháp làm sạch bằng kiềm hoặc chất oxy hoá khử. Còn nếu S ở dạng thiofen, sunfit, disunfit thì sử dụng phương pháp hydrocracking.
- Xăng cracking nhiệt có chứa nhiều các hợp chất S cần làm sạch như trên, ngoài ra còn chứa các hợp chất không no, dễ polyme hoá tạo nhựa nên làm sạch bằng H_2SO_4 hoặc các chất hấp phụ.
- Các phân đoạn nặng có chứa nhựa, asphalten, polyxyclo thì làm sạch bằng trích ly, hấp thụ hoặc xử lý bằng hydro.

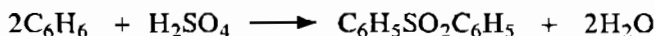
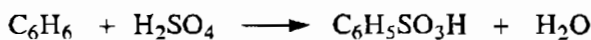
Dựa trên cơ sở quá trình có thể chia các phương pháp làm sạch ra làm hai loại:

- Làm sạch bằng phương pháp hoá học
- Làm sạch bằng phương pháp hoá lý.

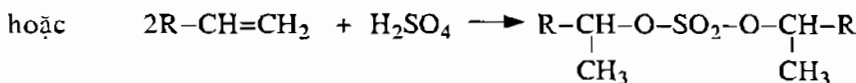
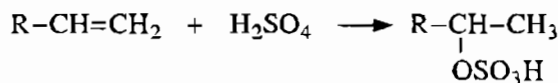
XIII.2. LÀM SẠCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

XIII.2.1. Làm sạch bằng H₂SO₄

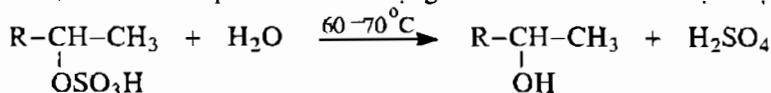
Alcan, xycloalcan ở nhiệt độ bình thường không tác dụng với H₂SO₄, aren tác dụng với H₂SO₄ ở mức độ thấp theo phản ứng sau:



Nếu quá trình làm sạch không cần loại aren, người ta áp dụng điều kiện mềm, nhiệt độ thấp, nồng độ H₂SO₄ loãng. H₂SO₄ chủ yếu tác dụng với alken hoặc hợp chất không no khác ở nồng độ H₂SO₄ 63%, nhiệt độ phòng, khi đó sẽ loại được alken dễ dàng:

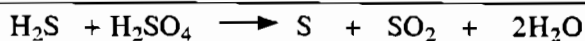
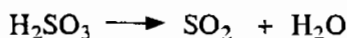
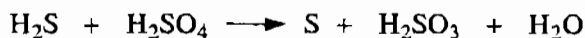


Ngoài ra, nếu cho sản phẩm trên tác dụng với nước thì sẽ thu được rượu:

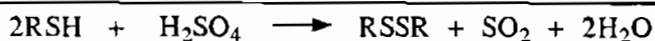
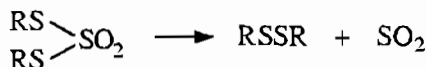
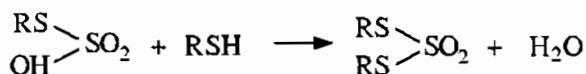
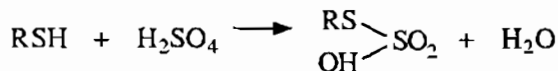


* Phản ứng làm sạch H₂S:

Làm sạch H₂S cũng bằng H₂SO₄ theo phản ứng sau đây:



* Làm sạch mercaptan với axit H₂SO₄:



Hợp chất disunfit này rất dễ hoà tan trong H_2SO_4 , do vậy ta đã loại được mercaptan ra khỏi phân đoạn.

Chế độ công nghệ để làm sạch bằng H_2SO_4 phụ thuộc vào mục đích của quá trình làm sạch:

- Để tách nhựa nhằm nâng cao chất lượng của xăng, tách hợp chất của S, dùng H_2SO_4 93%.
- Để tách aren, dùng H_2SO_4 98% hoặc oleum.
- Để tẩy màu xăng hoặc loại các chất nitơ, dùng H_2SO_4 95% hay thấp hơn.
- Để loại alken, dùng $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 60\%$.

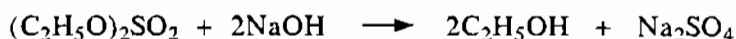
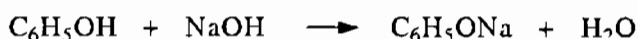
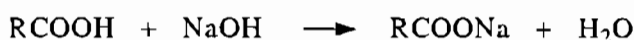
Nhiệt độ tiến hành quá trình làm sạch từ 50 đến 85°C.

XIII.2.2. Làm sạch bằng kiềm

Phương pháp làm sạch bằng kiềm được áp dụng nhằm:

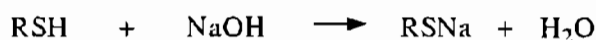
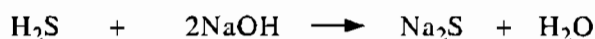
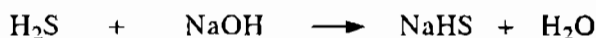
- Làm sạch các hợp chất axit hoặc H_2S , như axit naphtenic, axit béo, phenol có mặt trong các phân đoạn dầu mỏ.
- Làm sạch axit tạo ra trong quá trình làm sạch bằng axit như trên, như H_2SO_4 dư, sunfoaxit của hợp chất thơm, ete sunfoaxit.

Các phản ứng xảy ra trong quá trình làm sạch bằng kiềm như sau:



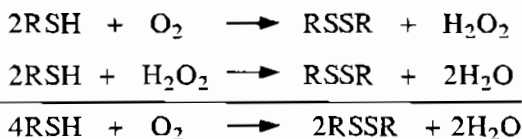
Sau đó rửa bằng nước, các muối tạo thành sẽ tan, có thể tách ra khỏi pha không tan là xăng.

Các hợp chất lưu huỳnh axit:



Tuy nhiên, các chất mercaptan rất khó rửa bằng kiềm vì tính axit của mercaptan giảm khi tăng chiều dài mạch cacbon, do vậy với các mercaptan

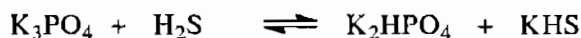
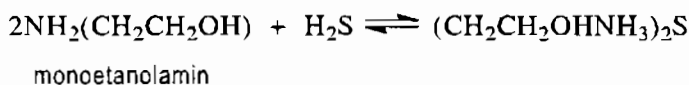
có khối lượng phân tử lớn, người ta thường cho oxy hoá bằng oxy của không khí để tạo disunfit:



Các disunfit không tan trong nước, tan trong H_2SO_4 .

XIII.2.3. Làm sạch bằng dung dịch hấp thụ

Người ta thường sử dụng dung dịch monoetanolamin, phenolat natri hoặc kali photphat:



Ngoài ra, dung dịch monoetanolamin còn hấp thụ CO_2 :



XIII.3. LÀM SẠCH BẰNG HẤP PHỤ VÀ XÚC TÁC

XIII.3.1. Làm sạch bằng chất hấp phụ

Có thể sử dụng một số chất tự nhiên như: đất sét, aluminosilicat, silicagel để hấp phụ các cấu tử cần loại trong các phân đoạn dầu mỏ (đó là các phân tử có cực).

Trong các nhà máy chế biến dầu, các chất hấp phụ kể trên dùng cho các mục đích sau đây:

- Loại bỏ các chất không có lợi.
- Tách parafin rắn (cấu tử kết tinh làm giảm độ linh động của dầu).
- Làm sạch hydrocacbon thơm.
- Loại nhựa, asphalten, polyxycloaren, các chất chứa oxy, axit.

Chất hấp phụ thường được chọn là: Aluminosilicat tổng hợp có kích thước hạt 0,25 đến 0,5 mm, zeolit tổng hợp, đất sét thiên nhiên, bentonit...

Làm sạch bằng hấp phụ là một quá trình gián đoạn qua lớp chất hấp phụ để cố định.

XIII.3.2. Làm sạch bằng xúc tác

Làm sạch bằng xúc tác là phương pháp được sử dụng nhằm nâng cao chất lượng của phân đoạn dầu mỏ, bao gồm các loại sau đây:

- Làm sạch hợp chất của S (dưới áp suất H_2 và xúc tác Mo-Co/ Al_2O_3 , Ni-Mo/ Al_2O_3 (kiểu hydrocracking).

- Làm sạch các hợp chất không no: Xúc tác aluminosilicat (xem quá trình hydrocracking). Phản ứng này thường sử dụng đối với xăng cracking xúc tác (cho qua lớp aluminosilicat), nhiệt độ: $425 \div 475^\circ C$, ở nhiệt độ này chỉ có hydrocacbon không no hấp phụ. Phương pháp này nhằm làm giảm bớt olefin có trong phân đoạn.

- Phổ biến ứng dụng phương pháp Merock, đó là phương pháp khử xúc tác các mercaptan trong các khí nặng và phân đoạn dầu. Mercaptan chuyển thành sunfit, rồi xử lý bằng phương pháp oxy hoá bằng không khí trên xúc tác trong môi trường kiềm:



Xúc tác được sử dụng là muối Co.

XIII.3.3. Làm sạch bằng dung môi chọn lọc

Làm sạch bằng dung môi chọn lọc là phương pháp được dùng phổ biến trong quá trình sản xuất dầu bôi trơn, dùng để loại nhựa, asphalten, gudron, polyxycloaren.

Dung môi chọn lọc được sử dụng là rượu, aldehyt, xeton, amin, hợp chất nitơ, ete, este. Ví dụ:

- để loại asphalten: dùng nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$), phenol (C_6H_5OH), furfural (C_4H_3OCHO), xylene ($C_6H_4(CH_3)_2$).
- để loại parafin: dùng hỗn hợp xeton với benzen và toluen; dicloetan; cacbamat ($(NH_2)_2CO$).
- để tách aren: dùng tetraetylen glycol, sunfolan, propylen cacbamat.

Yêu cầu đối với dung môi trong quá trình này như sau:

- Có tính chọn lọc cao ở khoảng nhiệt độ rộng.

– Phải không hoà tan nguyên liệu, chỉ hoà tan chất cần tách trong nguyên liệu.

– Nhiệt độ sôi của dung môi phải thấp hơn nhiều so với nhiệt độ sôi của hỗn hợp.

– Dung môi phải có nhiệt hoá hơi thấp.

Quá trình làm sạch phải ở nhiệt độ không vượt quá nhiệt độ sôi của hỗn hợp (ở điều kiện đó tồn tại hỗn hợp hai pha).

Sau đây là một số ví dụ về quá trình làm sạch bằng dung môi chọn lọc:

1) Loại asphalten của gudron

Quá trình xảy ra trong cột dưới áp suất, vượt quá áp suất hơi bão hoà của propan. Đầu trên của cột cho dung dịch để loại asphalten. Còn từ dưới cột lên cho dung dịch của asphalten cần tách trong propan.

Trong công nghiệp, người ta thường sử dụng dung môi chọn lọc để tách nhựa và asphalten ra khỏi dầu nhờn gốc. Có hai cách:

- Dùng phenol, furfural: Các dung môi này hoà tan nhựa, asphalten.

- Dùng propan lỏng: Dung môi này hoà tan dầu nhờn, không hoà tan nhựa và asphalten. Vậy sau khi cho bay hơi propan sẽ thu được dầu nhờn sạch.

2) Loại parafin

Các parafin có phân tử lượng lớn thường làm mất tính linh động của phân đoạn dầu hoặc dầu thô, vì vậy tách parafin là nhằm hạ nhiệt độ đông rắn (nâng cao tính linh động của sản phẩm). Các parafin rắn tách ra cũng là những nguyên liệu quý dùng trong tổng hợp hoá dầu.

Để thực hiện quá trình này, người ta thường sử dụng tính chất của cacbamat (mochevin) tạo với parafin phức chất không tan.

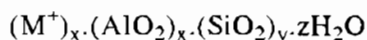
Để tách parafin còn sử dụng các dung môi không phân cực như propan lỏng và phân đoạn hẹp naphta của xăng, ngoài ra còn dùng dung môi phân cực như axeton, metyletyl xeton, dicloetan. Các hydrocacbon rắn tan tốt trong dung môi không phân cực, còn dung môi phân cực hoà tan hoàn toàn phân lỏng của phân đoạn.

Chương XIV

ZEOLIT VÀ VAI TRÒ XÚC TÁC CỦA NÓ TRONG LỘC - HOÁ DẦU

XIV.1. TỔNG QUAN VỀ ZEOLIT

Zeolit là các aluminosilicat tinh thể có kích thước mao quản (pore) rất đồng đều, cho phép chúng phân chia (rây) các phân tử theo hình dáng và kích thước xác định. Thành phần hoá học của zeolit như sau:

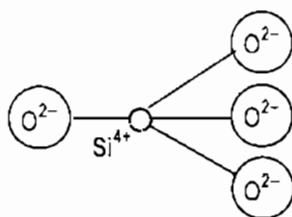


trong đó: M là cation bù trừ điện tích khung;

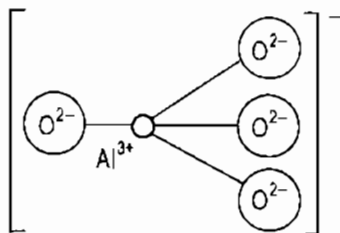
z là số phân tử nước kết tinh trong zeolit.

Đơn vị cấu trúc cơ bản của zeolit là các tứ diện TO_4 , với T là Al hoặc Si.

Có thể biểu diễn đơn vị cấu trúc cơ bản của zeolit như sau:



Tứ diện $[SiO_4]$



Tứ diện $[AlO_4]^-$

Việc thay thế đồng hình Si^{4+} bằng Al^{3+} trong các tứ diện SiO_4 dẫn đến dư một đơn vị điện tích âm ở AlO_4^- . Điện tích âm dư được cân bằng bởi sự có mặt của cation M^+ , gọi là cation bù trừ điện tích khung.

Người ta tìm thấy khoảng 40 cấu trúc zeolit tự nhiên khác nhau. Trong khi đó sự phát triển của vật liệu này trong các lĩnh vực như: hấp thụ, phân tách, quá trình xúc tác... đem lại những khả năng lớn nhờ các phương pháp tổng hợp zeolit đang được thực hiện trong phòng thí nghiệm. Hiện nay có

khoảng 200 loại zeolit tổng hợp, tuy nhiên mới chỉ có một lượng nhỏ trong số đó được sử dụng trong công nghiệp.

Tính chất chính của các zeolit được thể hiện bởi cấu trúc và hình thái của chúng, tức là sự sắp xếp trật tự của các tứ diện, phần thể tích rỗng, sự tồn tại các mao quản và các lỗ, kích thước các lỗ và các mao quản. Ngoài ra tính chất của các zeolit còn phụ thuộc vào tỷ lệ Si/Al; (hoặc $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) và các cation bù (K^+ , Na^+ ...).

Quy luật Lowenstein chỉ ra rằng, trong cấu trúc zeolit không tồn tại liên kết dạng $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ mà chỉ có dạng liên kết $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ và $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, vì vậy tỷ lệ Si/Al trong khung cấu trúc đều lớn hơn hoặc bằng 1.

XIV.1.1. Phân loại zeolit

Dựa vào đặc trưng và tính chất sử dụng của zeolit, người ta phân loại zeolit theo hai hướng chính sau:

1. Phân loại zeolit theo kích thước mao quản

Phân loại theo kích thước mao quản rất thuận tiện trong việc nghiên cứu ứng dụng zeolit, theo cách này ta chia zeolit làm ba loại:

- Zeolit có mao quản rộng: đường kính mao quản lớn hơn 8 Å.
- Zeolit có mao quản trung bình: đường kính mao quản từ 5 Å đến 8 Å.
- Zeolit có mao quản nhỏ: đường kính mao quản nhỏ hơn 5 Å.

2. Phân loại zeolit theo tỷ lệ Si/Al

Phân loại theo cách này cho ta biết về những biến đổi tính chất của zeolit. Zeolit được chia thành ba loại sau:

- Loại giàu Al: Theo quy tắc của Lowenstein thì hàm lượng Si trong zeolit luôn lớn hơn hàm lượng Al, có nghĩa là tỷ lệ Si/Al luôn lớn hơn hoặc bằng 1. Trong loại giàu Al gồm có các zeolit sau: zeolit 3A, 4A, 5A (fauzazit) với các dạng tương ứng 3A (K^+A), 4A (Na^+A), 5A (Ca^{2+}A). Quan trọng nhất trong loại zeolit giàu Al là NaX với tỷ lệ Si/Al từ 1,1 đến 1,2. Mao quản của zeolit này tương đối lớn (8 Å).

- Loại có hàm lượng Si trung bình: Với zeolit loại này tỷ lệ Si/Al từ 1,2 đến 2,5. Ta có các zeolit thuộc họ này là zeolit Y, X.

- Loại giàu Si: Loại zeolit này có tỷ lệ Si/Al > 2,5, tương đối bền nhiệt, nên được sử dụng trong nhiều quá trình xúc tác có điều kiện khắc nghiệt, tiêu biểu của zeolit

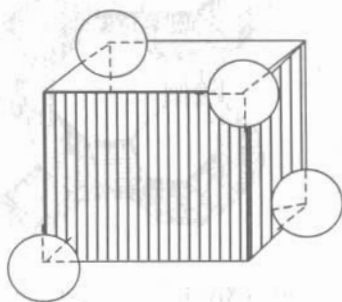
loại này là ZSM-5, ZSM-11... Tỷ lệ Si/Al của các zeolit này xấp xỉ 100, đường kính mao quản từ 5,1 Å đến 5,7 Å. Theo Naccache, cấu trúc khung của ZSM thường có khoảng 10 nguyên tử Al tương ứng với 1000 nguyên tử Si trong mạng.

XIV.1.2. Cấu trúc của zeolit

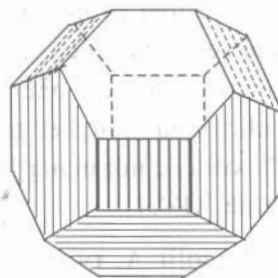
Zeolit có cấu trúc tinh thể, sự khác nhau trong mạng tinh thể của các loại zeolit là do điều kiện tổng hợp, thành phần nguyên liệu, sự trao đổi các cation kim loại thay thế tại các nút mạng tạo nên.

Theo Naccache và nhiều tác giả khác, việc tạo thành khung cấu trúc zeolit là do mối liên kết Si-O-Si- hoặc Si-O-Al- tạo ra. Xung quanh mỗi ion Si^{4+} là 4 nguyên tử O tạo thành khung tứ diện TO_4 , trong đó có một số tứ diện vị trí Si^{4+} được thay thế bằng Al^{3+} tạo ra tứ diện AlO_4^- . Khung tứ diện có dạng như trên hình XIV.1.

Tứ diện cơ bản này có điện tích âm còn dư và nó được bù trừ bằng các cation trao đổi như K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , H^+ ... Các tứ diện SiO_4^{4-} và AlO_4^{5-} được liên kết với nhau một cách đặc biệt qua đỉnh oxy tạo thành những đơn vị cấu trúc cơ bản gọi là sodalit. Như vậy viên gạch để tạo thành tất cả các zeolit là sodalit có cấu tạo khung Si-Al như hình bát diện cắt (hình XIV.2).



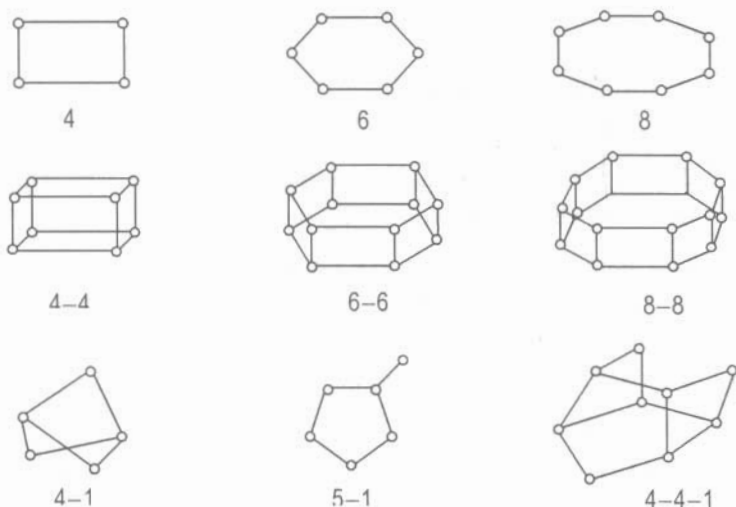
Hình XIV.1. Tứ diện được tạo thành bởi 4 nguyên tử oxy phân bố xung quanh nguyên tử silic hoặc nhôm.



Hình XIV.2. Cấu trúc không gian của bát diện cắt.

Tại các đỉnh của bát diện cắt là các ion Si^{4+} và Al^{3+} , các điện tích dương này là tâm của tứ diện TO_4 . Xung quanh mỗi đỉnh của một sodalit luôn có 4 ion O^{2-} , các ion này là cầu nối giữa các nguyên tử Si và Al trong sodalit hoặc giữa các nguyên tử Si và Al thuộc các sodalit khác nhau.

Từ các mối liên kết giữa các tứ diện TO_4 lại tạo thành các ô mạng hình học cơ sở có dạng như ở hình XIV.3.

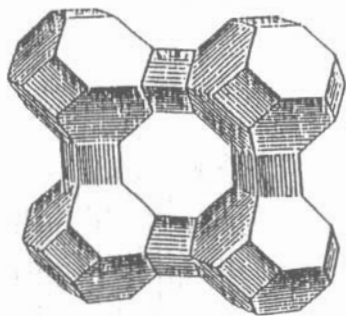


Hình XIV.3. Các ô mạng cơ sở.

XIV.1.3. Một số zeolit tiêu biểu

a) Zeolit A

Zeolit A là loại zeolit tổng hợp có cấu tạo khác với zeolit tự nhiên, cấu trúc của nó có dạng mạng lưới lập phương đơn giản tương tự như kiểu liên kết trong tinh thể muối $NaCl$, với các nút mạng lưới là các bát diện cắt (hình XIV.4).



Hình XIV.4. Cấu trúc không gian của tế bào mạng tinh thể zeolit A.

Đối với zeolit A, tỷ số $Si/Al = 1$ nên số nguyên tử Si và Al trong mỗi một đơn vị sodalit bằng nhau. Vì vậy với mỗi bát diện cắt được tạo bởi 24 tứ diện có 48 nguyên tử oxy làm cầu nối, vậy còn dư 12 điện tích âm. Để trung hoà hết các điện tích âm này phải có 12 cation hoá trị 1, ví dụ như Na^+ hoặc 6 cation hoá trị 2 (Ca^{2+}). Trong trường hợp zeolit A thì có 12 cation Na^+ nên công thức chung của zeolit A là: $Na_{12}[(AlO_2)_{12} \cdot (SiO_2)_{12}]$.

Các sodalit liên kết với nhau qua mặt bốn cạnh tạo thành một cấu trúc hoàn chỉnh có dạng như trên hình XIV.4.

Vậy công thức chung của một đơn vị zeolit A hoàn chỉnh là:



Trong quá trình liên kết, giữa các sodalit A tạo thành các hốc lớn và các hốc nhỏ, hốc lớn được coi là phần thể tích giới hạn giữa 8 sodalit trong một ô mạng, còn hốc nhỏ là phần không gian rỗng trong sodalit. Theo Naccache và một số tác giả khác thì hốc lớn của zeolit A (còn gọi là hốc α) có thể coi là dạng hình cầu có đường kính hốc là 11,4 Å. Đường kính hốc nhỏ (còn gọi là hốc β) khoảng 6,6 Å. Mỗi hốc lớn của zeolit A thông với 6 hốc lớn bên cạnh qua các cửa sổ 8 cạnh (gọi là cửa sổ hốc lớn) có kích thước 4,2 Å. Ngoài ra mỗi hốc lớn còn thông với 8 hốc nhỏ qua các cửa sổ 6 cạnh với kích thước cửa sổ nhỏ là 2,2 Å.

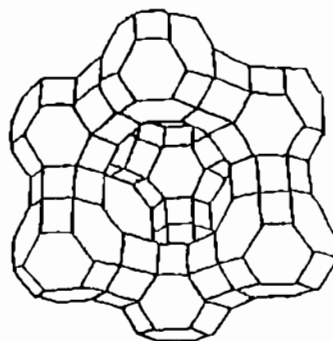
Thể tích của mỗi hốc lớn là 150 Å³ và của mỗi hốc nhỏ là 77 Å³. Do sự thông giữa các hốc β và α tạo thành các kênh nối. Việc tạo thành kênh làm tăng thể tích tự do của zeolit khoảng 50% tổng thể tích chung. Do vậy độ xốp của zeolit A rất cao nên có thể hấp phụ được các chất có đường kính phân tử hoặc ion nhỏ hơn đường kính cửa sổ để vào các hốc hấp phụ của zeolit. Đây chính là hiện tượng rây phân tử của zeolit A.

b) Zeolit dạng X, Y

Trong cấu trúc zeolit dạng X, Y, các sodalit có hình dạng bát diện cắt được sắp xếp theo kiểu tinh thể kim cương (lập phương tám mặt) (hình XIV.5).

Mỗi nút mạng lưới của zeolit X, Y đều là các bát diện cắt và mỗi bát diện cắt đó lại liên kết với 4 bát diện cắt khác ở mặt 6 cạnh thông qua liên kết cầu oxy. Số mặt 6 cạnh của bát diện cắt là 10, do vậy luôn tồn tại 4 mặt 6 cạnh còn trống của mỗi bát diện cắt trong zeolit X, Y.

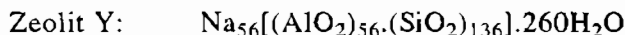
Số tứ diện SiO_4 hoặc AlO_4^- trong mỗi tế bào cơ bản của zeolit X, Y là 192, số nguyên tử oxy là 348 nguyên tử.



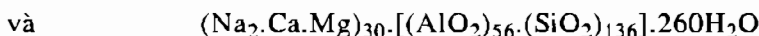
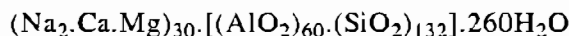
Hình XIV.5. Cấu trúc không gian của tinh thể zeolit NaX hoặc NaY kiểu faujasit.

Việc phân biệt giữa zeolit X và Y dựa vào tỷ số giữa Si/Al. Trường hợp Si/Al = 1 đến 1,5 ta có zeolit X, nếu tỷ số Si/Al = 2, ta có zeolit Y.

Công thức hoá học của một tế bào cơ sở các loại zeolit này như sau:



Cùng một tỷ số giữa Si/Al nhưng dạng faurazit tự nhiên thì ngoài Na^+ ra còn có các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} ... do đó công thức faurazit tự nhiên có dạng:



Như vậy ta nhận thấy zeolit Y giàu silic hơn so với zeolit X mặc dù tổng các ion Si^{4+} và Al^{3+} không đổi, bằng 192 và bằng số nút mạng của một tế bào cơ sở.

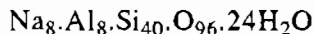
Một tính chất quan trọng ta cũng dễ nhận thấy là tỷ số Si/Al ảnh hưởng đến độ bền của zeolit, tỷ số này càng lớn thì độ bền cơ nhiệt càng cao. Do vậy zeolit Y bền hơn zeolit X.

Do sự tạo thành liên kết giữa các mặt của zeolit X, Y khác với zeolit A, nên hốc α của chúng cũng có kích thước khác với hốc α của zeolit A. Đường kính hốc α của zeolit X, Y khoảng 12,7 Å. Mặt khác, do liên kết ở các mặt 6 cạnh nên tồn tại ba dạng cửa sổ tương ứng với các mặt thông nhau của các hốc α và β . Khi hai hốc α thông nhau, cửa sổ là 7,8 Å. Trường hợp hốc α thông với hốc β , cửa sổ gồm 6 nguyên tử oxy, kích thước khoảng 2,2 Å. Trường hợp thông giữa hai hốc β và β , cửa sổ cũng có 6 nguyên tử oxy và kích thước khoảng 2,2 Å.

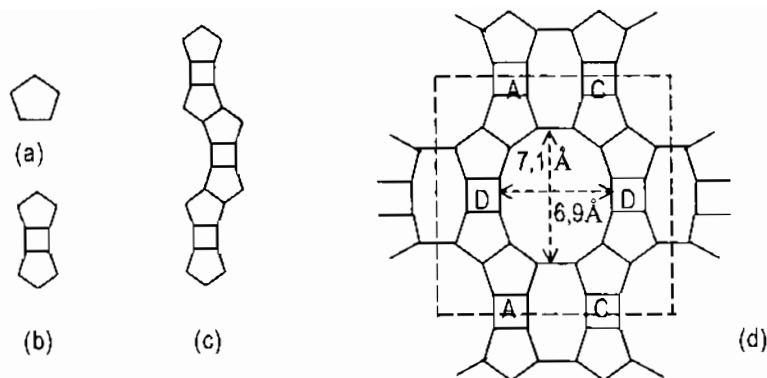
c) Zeolit mordenit

Mordenit là một loại zeolit trong đó tỷ số giữa Si/Al > 5, nó thuộc loại khoáng nghèo nhôm. Trong tinh thể của mordenit có các ion Na^+ và dạng cấu trúc của nó khá đặc biệt.

Công thức hoá học của mordenit ở dạng hydrat như sau:



Mắt xích cơ bản đầu tiên của sự tạo thành tinh thể dạng mordenit là sự tạo vòng liên kết của 5 nhóm nguyên tử TO_4 (T là Al hoặc Si). Hình XIV.6 mô tả dạng mắt xích u (a có kích thước xấp xỉ 18,13 Å).



Hình XIV.6. Dạng cấu trúc mordenit.

Từ cấu trúc (a) qua cầu nối oxy tạo thành cấu trúc phức tạp hơn (dạng b) với kích thước (b) = 29,43 Å.

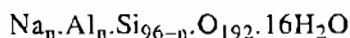
Cấu trúc (c) là dạng cơ bản tạo thành một đơn vị độc lập của tinh thể zeolit mordenit.

Cửa sổ lớn của mordenit tạo thành từ vòng gồm 12 nguyên tử oxy, kích thước cửa sổ là 5,9 Å đến 7,1 Å. Cửa sổ nhỏ do chính cấu trúc (a) tạo thành với kích thước từ 2,7 Å đến 5,7 Å.

Do cấu trúc như vậy nên trong mordenit tồn tại nhiều kênh nối, độ xốp của mordenit tương đối cao, 40% thể tích. Do vậy mordenit có nhiều ứng dụng trong thực tế.

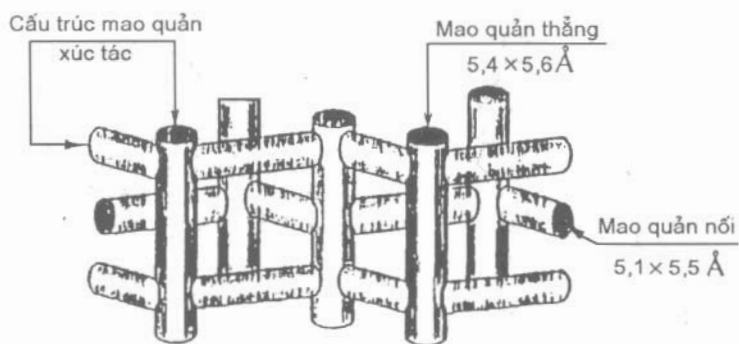
d) Zeolit ZSM-5 và ZSM-11

Zeolit ZSM-5 và ZSM-11 thuộc họ zeolit mao quản trung bình, kích thước mao quản tương ứng là 5,3 Å và 5,7 Å. Tỷ lệ Si/Al trong họ zeolit ZSM khá cao, trong cấu trúc khung của ZSM chỉ có khoảng 10 nguyên tử Al/1000 nguyên tử Si ở nút mạng. Do vậy zeolit ZSM-5 và ZSM-11 khá bền thủy nhiệt. Trong dạng tinh thể ngậm nước, công thức chung của ZSM-5 và ZSM-11 như sau:

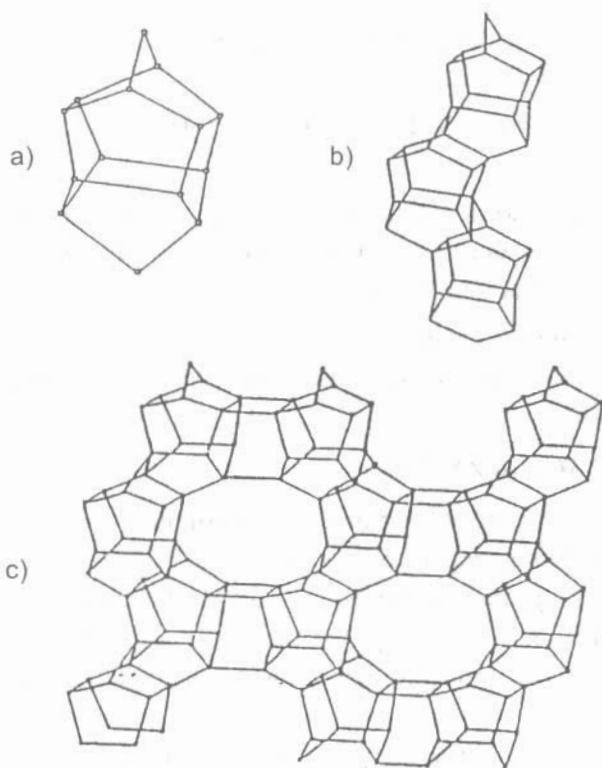


Sodalit của zeolit này có dạng (a). Trong dạng (a) ta thấy có 5 và 8 tứ diện TO_4 liên kết tạo thành vòng cơ sở (hình XIV.7).

Trong zeolit ZSM-5, (a) có kích thước 20,1 Å đến 20,7 Å. Từ 3 mắt xích (a) tổng hợp được cấu trúc (b) (hình XIV.8).



Hình XIV.7. Cấu trúc mao quản của zeolit ZSM-5.



Hình XIV.8. Cấu trúc ZSM-5 và ZSM-11.

Kích thước của (b) từ 19,90 Å đến 19,85 Å.

Từ (b) tổng hợp được tế bào cơ bản của tinh thể zeolit ZSM-5 (c). Kích thước của tế bào cơ sở (c) từ 13,40 Å đến 13,36 Å.

Cấu trúc chung của hệ thống mao quản ZSM-5 có dạng hình elip với kích thước mao quản khoảng 10 Å. Các cửa sổ trong zeolit ZSM-5 gồm có:

Cửa sổ lớn (1) 5,1 Å đến 5,7 Å

Cửa sổ nhỏ (2) 5,4 Å đến 5,6 Å.

Các cửa sổ này tạo thành do sự liên kết của 10 nguyên tử oxy trong TO_4 . Vậy ta nhận thấy kích cỡ cửa sổ lớn và nhỏ của ZSM-5 tương đương nhau, do đó độ chọn lọc của xúc tác ZSM-5 rất cao.

Cấu trúc của ZSM-11 tương tự như ZSM-5, (cửa sổ tạo thành do 10 nguyên tử oxy trong TO_4 liên kết lại, kích thước mao quản xấp xỉ 10 Å) nhưng hệ thống mao quản của ZSM-11 có dạng hình sin, cửa sổ của ZSM-11 kích thước từ 5,1 Å đến 5,5 Å. Các cửa sổ của ZSM-11 đồng đều hơn ZSM-5, do vậy độ chọn lọc của ZSM-11 cao hơn hẳn so với các loại zeolit khác.

Ngoài một số loại zeolit cơ bản trên, còn có rất nhiều zeolit cũng khá thông dụng như ở bảng XIV.1.

Bảng XIV.1. Các loại zeolit xúc tác sử dụng trong lọc hoá dầu

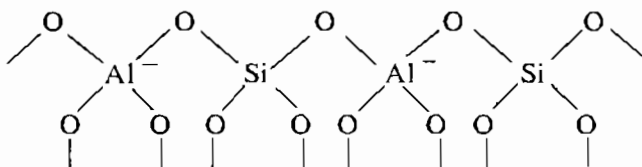
Loại zeolit	Kích thước mao quản	Không gian	Kiểu cấu trúc	Kích thước vòng
ZSM-5	$5,3 \times 5,6$ $5,1 \times 5,5$	3 chiều	MFI	10T
ZSM-22	$5,5 \times 5,4$	1 chiều	TON	10T
Mordenit	$6,5 \times 7,0$ $2,6 \times 5,7$	2 chiều	MOR	8 và 10T
Beta	$6,5 \times 7,0$ $7,5 \times 5,7$	3 chiều	BEA	12T
USY	$7,4 \times 7,4$	3 chiều	FAU	12T
Theta 1	$4,2 \times 5,4$ $3,5 \times 4,8$	2 chiều	FER	10 và 8T
RhO	$3,6 \times 3,6$		RHO	8T
MCM-41	$4,0 \times 6,5$	1 chiều	M441S	tùy điều kiện tổng hợp
SAPO-11	$6,3 \times 3,9$	1 chiều	AEL	10T
VPI-5	13	1 chiều		18T
KL	$7,1 \times 7,1$	1 chiều	LTL	12T

e) Zeolit AlPO và SAPO

AlPO hay còn gọi là aluminophotphat, là một loại zeolit mới được Wilson tổng hợp năm 1978, AlPO thuộc loại zeolit vi mao quản, kích thước mao quản có thể thay đổi tùy thuộc vào thành phần của các nguyên liệu và điều kiện tổng hợp (kích thước mao quản xấp xỉ 0,8 nm).

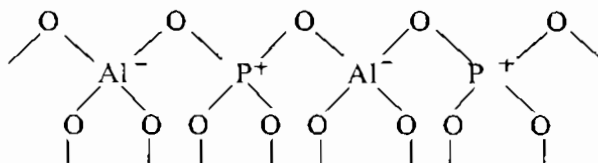
Điểm khác biệt nổi bật giữa aluminophotphat và các zeolit thường (aluminosilicat) là thành phần của các cấu tử trong khung zeolit.

Với zeolit thường, cấu trúc tinh thể có dạng:



Do Al có hoá trị (3+) nên $[\text{AlO}_2]^-$ có điện tích (-1), tương tự Si có hoá trị (4+) nên cấu trúc rút gọn của một mắt xích chứa Si trung hoà về điện $[\text{SiO}_2]^0$. Tổng điện tích của một khung cơ bản trong zeolit bằng chính số nguyên tử Al trong khung. Chính giá trị điện tích này ảnh hưởng quan trọng đến sự mạnh yếu của lực axit Bröndsted trong zeolit.

Trong cấu trúc AlPO, nguyên tố Si được thay thế bằng photpho tại các nút mạng. Photpho có hoá trị (5+) do đó khi xem xét một cấu trúc rút gọn ta nhận thấy $[\text{PO}_2]^+$ có điện tích (+1). Cấu trúc tinh thể AlPO có dạng:



Như vậy tổng điện tích của một mắt xích cơ bản $[\text{AlO}_2].[\text{PO}_2]$ bằng 0 (mắt xích trung hoà điện). Điều này dẫn tới sự phân ly của H^+ tại các tâm axit giảm, hay nói một cách khác lực axit của các tâm axit yếu. Vậy AlPO thuộc loại zeolit có độ axit yếu, hoạt tính của nó thấp.

Bảng XIV.2. Một số loại AIPO sử dụng hiện nay

Cấu trúc	Kích thước mao quản	Số vòng	%V các chất trong zeolit	
			O ₂	H ₂ O
AIPO-5	0,8	12	0,18	0,3
AIPO-11	0,61	10	0,11	0,16
AIPO-14	0,41	8	0,19	0,28
AIPO-16	0,3	6	0	0,3
AIPO-17	0,46	8	0,2	0,28
AIPO-18	0,46	8	0,27	0,35
AIPO-20	0,3	6	0	0,24
AIPO-31	0,8	12	0,09	0,17
AIPO-33	0,41	8	0,23	0,23

AIPO được tổng hợp từ nguyên liệu chứa nhôm, photpho và các tác nhân hữu cơ tạo cấu trúc (tác nhân hữu cơ có thể là các amin hoặc NH₄OH). Thành phần chủ yếu của AIPO là: R, Al₂O₃, P₂O₅, H₂O, trong đó R là amin hoặc NH₄⁺.

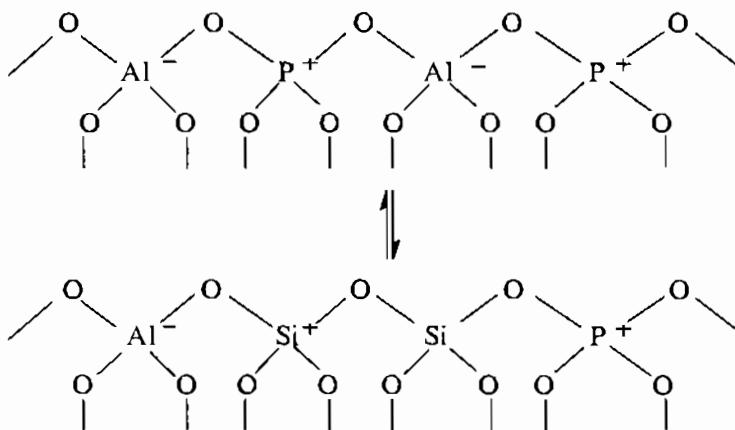
Tổng hợp AIPO tương tự tổng hợp zeolit aluminosilicat thường, nhưng thay vì tạo gel aluminosilicat ta được gel aluminophotphat. Quá trình tổng hợp bắt đầu với sự tổ hợp của một số phần tử nhất định từ boemit hoặc giả boemit (đó là một phần tử aluminohydrat hoạt động và axit photphoric trong nước) tạo gel aluminophotphat. Sau đó mẫu được nung ở 500°C đến 600°C, thời gian nung 48 giờ, thành phần R và H₂O được tách ra tạo thành cấu trúc vi mao quản của zeolit AIPO. Kích cỡ tinh thể của zeolit AIPO tùy thuộc vào chế độ nhiệt khi nung, thời gian kết tinh, nồng độ của tác nhân hữu cơ. Sau khi nung ta thu được AIPO có cấu trúc khung trung hoà về điện và thể hiện tính axit yếu.

AIPO ít có ứng dụng trong thực tế do hoạt tính thấp, do đó người ta cải tiến để tăng hoạt tính của nó lên bằng cách thay thế các nguyên tử kim loại khác vào các nút mạng tinh thể của zeolit AIPO. Các kim loại thay thế thường là kim loại đa hoá trị như Co, Mn, Fe, Be, Zn... loại zeolit này được ký hiệu là MeAIPO. Có thể thay đổi nhiều kim loại khác nhau, với mục đích chính làm thay đổi điện tích trong khung mạng tinh thể, đồng thời đảm bảo

các tính chất cơ lý quý báu của AlPO.

Trong trường hợp thay Al trong khung bằng Si, ta được họ zeolit mới có hoạt tính xúc tác cao, độ bền cơ nhiệt tốt, gọi là zeolit SAPO.

Việc thay thế các vị trí Al ở nút mạng của AlPO có thể xảy ra như sau:



Zeolit SAPO tuy có điện tích tổng cộng trong một đơn vị mắt xích cơ bản trung hoà nhưng do ảnh hưởng của các nguyên tử Si nằm gần cách giữa Al và P nên hoạt tính của SAPO lớn hơn nhiều lần so với AlPO.

Trong khung của zeolit SAPO thường duy trì tỷ lệ nguyên tử (Si-Al)/P = 1. Hiện nay có một số nghiên cứu sử dụng kim loại kiềm thêm vào thành phần SAPO để nâng cao hoạt tính của xúc tác.

Các ứng dụng của SAPO trong công nghiệp:

- Oligome hoá các olefin;
- Làm xúc tác cho phản ứng izome hoá parafin;
- Làm xúc tác cho quá trình alkyl hoá hydrocarbon aromatic và izome hoá xylene;
- Chuyển hoá metanol thành hydrocarbon aromatic.

XIV.1.4. Tính chất axit bề mặt

XIV.1.4.1. Khái niệm và sự hình thành các tâm axit trong zeolit

Khái niệm về độ axit bề mặt của xúc tác rắn xuất phát từ quá trình quan sát thực nghiệm. Một số phản ứng được xúc tác bởi chất rắn cho sản phẩm

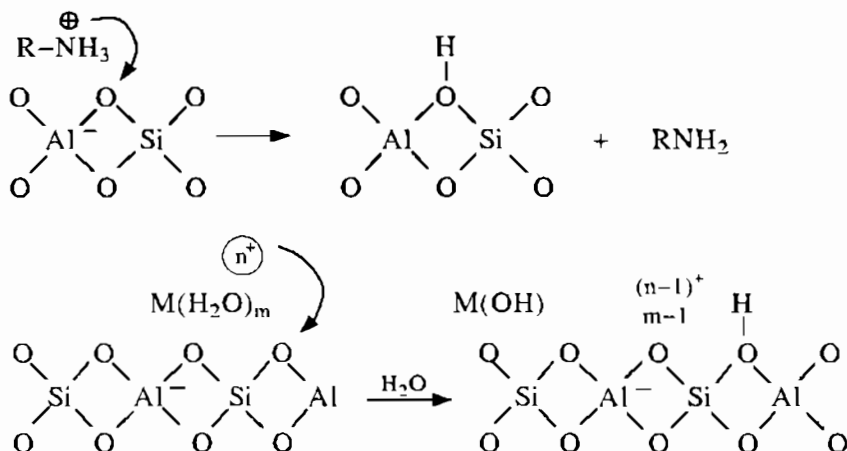
gần giống với quá trình sử dụng các axit thông thường. Các nhà khoa học thừa nhận rằng các tính chất axit của nhiều xúc tác và chủ yếu là các zeolit chính là nguồn hoạt tính xúc tác của chúng trong các phản ứng xảy ra theo cơ chế carbocation, như phản ứng cracking, polyme hoá, izome hoá, alkyl hoá...

Tính chất axit của zeolit thực chất bắt nguồn từ cấu trúc đặc biệt và thành phần hoá học của nó. Như đã đề cập trong phần cấu trúc và thành phần của zeolit, mỗi đơn vị $[AlO_2]$ hoặc $[FeO_2]$ mang một điện tích âm, được trung hoà bằng cation hoá trị, thường là Na^+ hoặc cao hơn. Khi thay thế ion Na^+ này bằng các cation khác sẽ làm xuất hiện proton trong zeolit.

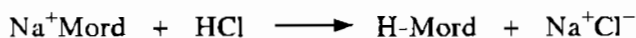
Trong zeolit có hai loại tâm axit: Một loại có khả năng cho proton (tâm axit Brønsted), một loại có khả năng nhận cặp electron (tâm axit Lewis). Các tâm axit này được hình thành theo nhiều cách khác nhau.

• Tâm axit Brønsted

Các nhóm hydroxyl chính là nguồn cung cấp proton chủ yếu để tạo nên các tâm axit Brønsted. Các nhóm OH^- hình thành trong quá trình phân giải các ion amoni hoặc alkyl amoni tạo ra proton liên kết với các nguyên tử oxy của cấu trúc mạng lưới, hoặc do sự phân ly của phân tử nước hấp thụ bởi trường tĩnh điện của các cation trao đổi đa hoá trị theo các sơ đồ sau:

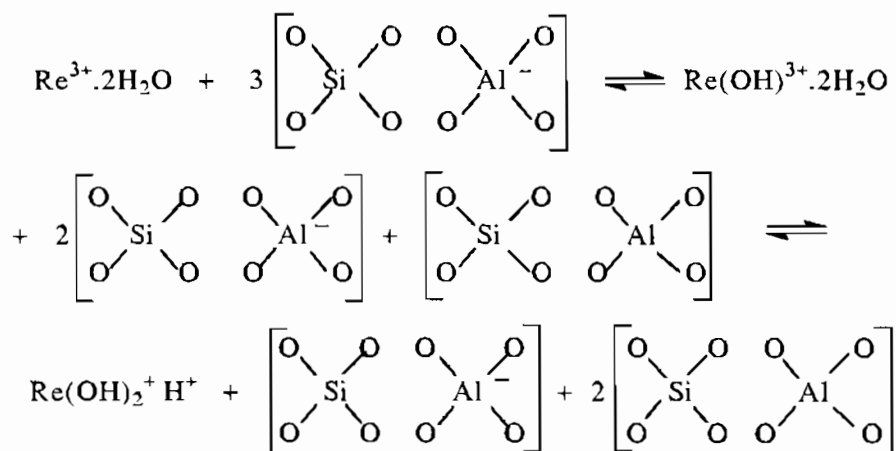


Tâm axit Brønsted cũng có thể hình thành từ quá trình trao đổi các cation kim loại kiềm bằng ion H^+ của axit (ví dụ axit HCl). Tuy nhiên quá trình xử lý axit này chỉ được áp dụng với các zeolit bền trong môi trường axit (tức là tỷ số Si/Al cao):



Quá trình trao đổi của zeolit với các cation đa hoá trị như: các kim loại kiềm thổ, kim loại chuyển tiếp, đất hiếm cũng làm xuất hiện dạng proton hoá MHZ. Các cation này được trao đổi dưới dạng ngậm nước $\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_x$. Dưới tác dụng ion hoá của cấu trúc zeolit các dạng này sẽ chuyển từ $\text{Re}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$ thành $[\text{Re}(\text{OH})_2]^+ \text{H}^+$ và như vậy là đã xuất hiện proton.

Quá trình ion hoá các ion hoá trị 2 (Ca, Mg, Ba) và hoá trị 3 (Ga, La) trao đổi trong zeolit có thể biểu diễn theo sơ đồ dưới đây:



Ngoài ra sau khi khử hydro, các zeolit đã trao đổi ion với ion kim loại chuyển tiếp như Ni, Cu, Co hay kim loại quý Pt, Pd, Ru, Ir... cũng sẽ tạo ra các điện tích âm dư và được trung hoà bằng các cation H^+ . Quá trình xảy ra như sau:

– Trao đổi ion với Pt:

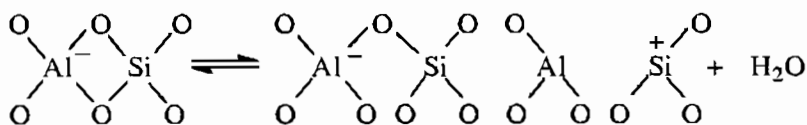


– Khử hydro:

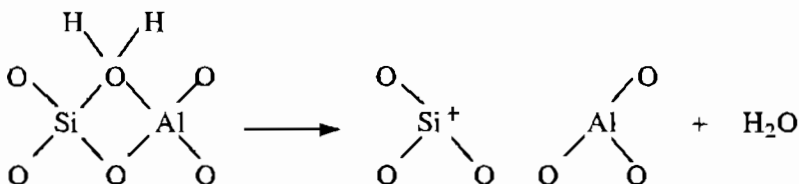
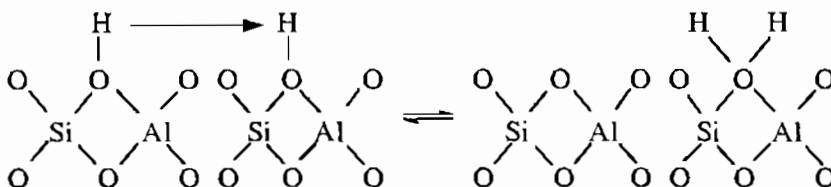
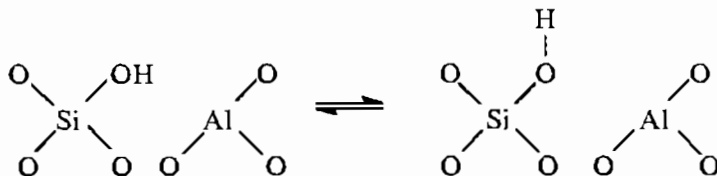


• *Tâm axit Lewis*

Các tâm này được hình thành từ quá trình tách nhóm hydroxyl của zeolit khi xử lý nhiệt:



Ở nhiệt độ cao (trên 400°C), trước hết xảy ra quá trình di chuyển proton, sau đó tách hydroxyl cấu trúc ra dưới dạng H₂O, theo chu trình sau:



XIV.1.4.2. Cơ chế hình thành cacbocation trên xúc tác zeolit

Trong nhiều phản ứng hoá học, quá trình chuyển hoá hydrocarbon trên xúc tác zeolit axit xảy ra qua giai đoạn hình thành hợp chất trung gian là cacbocation. Các cacbocation được chia thành hai loại:

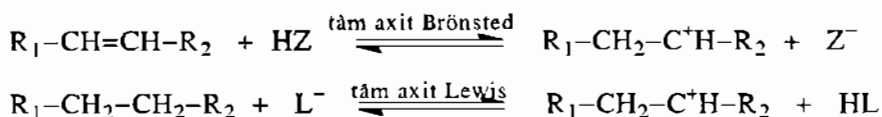
- Ion cacbenium: trong đó cacbon mang điện tích dương có hoá trị 3
- Ion cacbonium: trong đó cacbon mang điện tích dương có hoá trị 5.

Các cabocation này được tạo thành trong mao quản của zeolit trên các tâm axit theo đúng quy luật như trong môi trường lỏng. Chúng có thể hình thành từ quá trình: cộng hợp một proton (hoặc cation) vào một phân tử hợp chất chưa no, tách loại một electron khỏi phân tử trung hoà hay phân cắt dị ly phân tử, tùy thuộc vào từng loại phản ứng khác nhau.

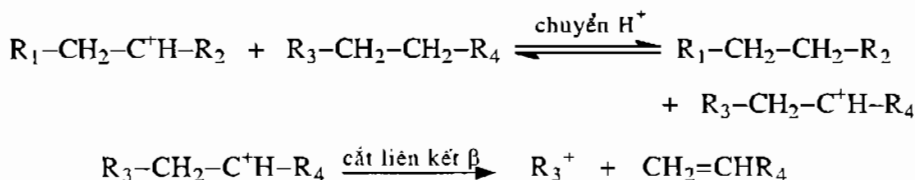
1. Đối với phản ứng cracking xúc tác parafin:

Hiện nay có một vài cơ chế được sử dụng để giải thích sự hình thành các hydrocacbon trong thành phần của sản phẩm qua hai loại cacbocation: ion cacbenium và ion cacbonium.

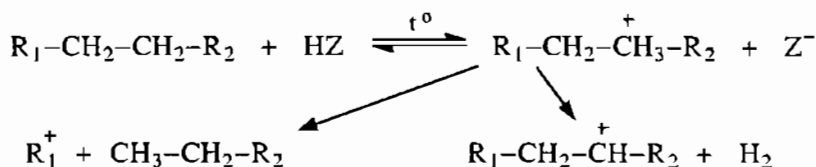
Hợp chất trung gian ion cacbenium được hình thành từ quá trình proton hoá olefin (lẫn trong nguyên liệu hoặc sinh ra do dehydro hoá) trên tâm axit Brønsted hoặc tách H^+ ra khỏi parafin nhờ tâm Lewis:



Các ion cacbenium bị cắt mạch ở vị trí β so với C^+ , sau đó tạo olefin, hoặc tham gia chuyển hydrua tạo ion cacbenium mới. Ion này cũng tham gia cắt liên kết β tương tự.



Để giải thích sự có mặt của H_2 , CH_4 , C_2H_4 trong thành phần sản phẩm, Dessan đã đưa ra một cơ chế khác với sự hình thành ion cacbonium trên tâm axit Brønsted:

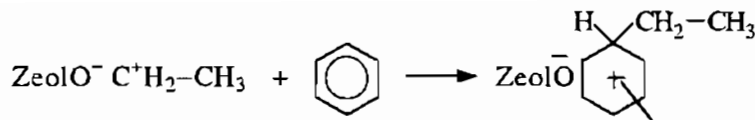


2. Phản ứng alkyl hoá hợp chất thơm

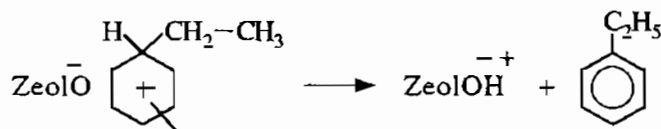
Phản ứng này xảy ra theo cơ chế electrophyl (S_E) qua ba giai đoạn với sự hình thành cacbocation do olefin kết hợp với tâm axit trong zeolit:



Sau đó cacbocation này tấn công vào nhân thơm tạo phức π :



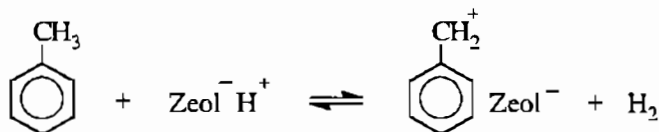
Phức này không bền nên chuyển thành phức δ , sau đó tách proton và tạo alkyl thơm:



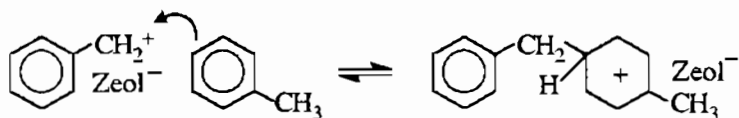
3. Phản ứng phân bố lại hydrocacbon thơm

Có một vài cơ chế được ứng dụng để phân tích phản ứng này. Trong đó có một cơ chế được chấp nhận rộng rãi hơn cả là cơ chế hình thành cacbocation benzylic.

Quá trình hình thành cacbocation benzylic xảy ra do sự tấn công của một ion hydrua và tạo ra một phân tử hydro:



Sau đó một phân tử hợp chất thơm khác tấn công vào cacbocation benzylic tạo hợp chất trung gian của phản ứng dạng diphenyl metan:



Dạng diphenyl metan tiếp tục biến đổi, phân chia tạo ra sản phẩm cuối là benzen và các xylene khác.

Như vậy, độ axit của zeolit có vai trò rất quan trọng trong xúc tác, nhất là đối với phản ứng cracking xúc tác. Người ta nhận thấy rằng, khi lượng SiO_2 càng nhiều, lượng Al_2O_3 càng ít thì độ axit của zeolit càng tăng. Tuy nhiên tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cũng chỉ tăng đến một giới hạn nhất định để tránh phá vỡ cấu trúc của zeolit.

XIV.1.5. Tính chất chọn lọc hình dáng

Ngoài tính chất axit bề mặt đã tạo cho zeolit là một xúc tác axit phổ biến, zeolit còn có đặc tính rất quý vì nó là một loại vật liệu mao quản, nó có tính chọn lọc hình dáng đối với các chất phản ứng. Có thể có ba loại chọn lọc hình dáng:

- Chọn lọc hình dáng do kích thước chất phản ứng
- Chọn lọc hình dáng do kích thước sản phẩm
- Chọn lọc hình dáng theo trạng thái trung gian.

Phần lớn các xúc tác có tính chất chọn lọc hình dáng là các zeolit. Đường kính mao quản của các zeolit phụ thuộc vào số lượng tứ diện SiO_4 tạo cửa sổ mao quản lớn.

Bảng XIV.3 Đường kính mao quản của một số zeolit

Loại mao quản	Đường kính mao quản (Å)	Loại zeolit
nhỏ	3,6 - 4,2	erionit
trung bình	5,7	ZSM-5
lớn	5,9 - 7,4	Mordenit
	7,8 - 12,7	Zeolit Y

Thực tế, mao quản có đường kính nhỏ hơn một ít so với giá trị cho trong bảng do sự sắp xếp các tứ diện SiO_4 .

Về nguyên tắc, một phân tử muốn phản ứng trong các zeolit cần phải qua các giai đoạn sau:

- Hấp phụ trên bề mặt ngoài xúc tác;
- Khuếch tán qua các cửa sổ vào mao quản và tiến về phía tâm hoạt tính;
- Hấp phụ trên các tâm hoạt tính bên trong mao quản và tập hợp chất trung gian của phản ứng;
- Phản ứng;
- Giải hấp phụ và khuếch tán ra khỏi mao quản.

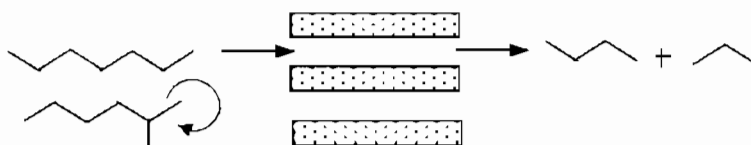
Trong các giai đoạn này, có thể nhận thấy khả năng khuếch tán của các phân tử trong mao quản zeolit có ảnh hưởng rất lớn đến tiến trình phản ứng.

cụ thể là nó đóng vai trò chủ yếu định hướng các phản ứng xúc tác.

Mặt khác, khả năng khuếch tán vừa phụ thuộc vào bản chất phân tử lại vừa phụ thuộc vào kích thước của hệ mao quản trong zeolit, do tính chất chọn lọc hình dáng của zeolit quyết định. Với cấu trúc các mao quản đặc biệt và rất đồng đều, zeolit chỉ cho phép các phân tử có kích thước nhỏ hơn cửa sổ đi vào và thoát ra khỏi các mao quản của nó.

a) Chọn lọc chất phản ứng

Các tâm xúc tác nằm trong các khoang hoặc mao quản có đường vào bị giới hạn bởi kích thước cửa sổ. Như vậy, chỉ có các chất phản ứng có kích thước nhỏ hoặc gần bằng đường kính các cửa sổ này mới có thể khuếch tán vào trong các mao quản để đến các tâm hoạt động và tham gia phản ứng.



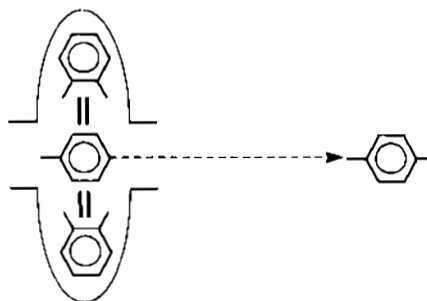
Cơ chế chọn lọc chất phản ứng

b) Chọn lọc sản phẩm

Chỉ có các sản phẩm phản ứng có kích thước nhỏ hơn mao quản mới có thể khuếch tán ra ngoài các lỗ xốp dưới dạng các sản phẩm cuối cùng.

Các sản phẩm công kênh khác, nếu có tạo thành trong quá trình phản ứng thì cũng sẽ biến đổi thành các phân tử nhỏ hơn hoặc ngưng tụ lại, bịt chặt các mao quản làm mất hoạt tính xúc tác.

Loại chọn lọc này rất thích hợp cho những phản ứng cần chọn lọc sản phẩm mong muốn trong số các đồng phân của nó. Ví dụ, chọn lọc dạng *para* trong phản ứng alkyl hoá toluen. Sự alkyl hoá toluen sẽ tạo ra ba đồng phân: *ortho*, *meta*, và *para*-etyl toluen. Chỉ có *para*-etyl toluen có thể tích nhỏ hơn, do vậy, nó khuếch tán nhanh hơn ra ngoài mao quản nên luôn có mặt trong hỗn hợp sản phẩm. Do đó độ chọn lọc hình dáng đối với *para*-etyl toluen tăng lên. Ở bên trong mao quản, do quá trình izome hoá xảy ra nhanh, nên nồng độ của ba izome tiến tới nồng độ cân bằng nhiệt động học, độ chọn lọc đối với *para*-etyl toluen sẽ phụ thuộc vào tỷ số của tốc độ khuếch tán và tốc độ izome hoá của ba đồng phân.



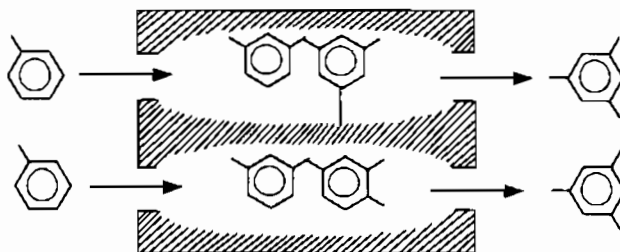
Cơ chế chọn lọc sản phẩm

c) Chọn lọc hợp chất trung gian

Sự chuyển hoá chất phản ứng *A* thành sản phẩm *P* xảy ra qua một trạng thái trung gian có cấu trúc và kích thước xác định.

Nếu dạng hợp chất trung gian của phản ứng quá lớn so với đường kính các mao quản thì phản ứng không thể xảy ra ngay cả khi các chất phản ứng và sản phẩm mong muốn nhất có thể khuếch tán dễ dàng ra ngoài lỗ xốp. Chỉ có phản ứng nào có kích thước của hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp phù hợp với kích thước mao quản của zeolit mới có thể xảy ra.

Chẳng hạn, nếu sản phẩm trung gian là ion cacbenium nhiều nhánh, hoặc nếu cơ chế hình thành nó là phản ứng lưỡng phân tử về chuyển dịch hydrua hay là phản ứng lưỡng phân tử phân bố alkyl thơm, không thể xảy ra khi khoảng không gian trong mao quản quá nhỏ, quá chật hẹp, phản ứng theo cơ chế như trên là không xảy ra.



Cơ chế chọn lọc trạng thái chuyển tiếp

Một hiệu ứng rất quan trọng của khái niệm độ chọn lọc hình dáng là: “kích thước của trạng thái chuyển tiếp” được chỉ ra trong trường hợp nghiên cứu về phản ứng izome hoá và cracking các parafin nhẹ.

Quá trình izome hoá *n*-butan trên zeolit mao quản lớn diễn ra theo cơ chế lưỡng phân tử. Trên các xúc tác này, sản phẩm của phản ứng chủ yếu là *i*-*o*-butan, propan, và pentan.

Trên zeolit HZSM-5, không gian tự do trong các mao quản không đủ để cho phép một phản ứng lưỡng phân tử xảy ra và trước hết là sự hình thành trạng thái chuyển tiếp trong lưỡng phân tử. Do sự hạn chế này mà tốc độ phản ứng izome hoá *i*-*o*-butan trên zeolit HZSM-5 sẽ nhỏ hơn 100 lần so với H-mordenit, cho dù hai zeolit này có độ axit tương đương nhau.

Như vậy độ chọn lọc hình dáng theo chất phản ứng hoặc sản phẩm phản ứng sẽ thay đổi theo kích thước hạt. Hạt zeolit càng lớn thì độ chọn lọc càng lớn đối với các chất phản ứng hoặc sản phẩm ít công kênh. Ngược lại, độ chọn lọc theo hình dạng của các trạng thái trung gian là một hiệu ứng thuần hoá học, các sản phẩm trung gian khó dịch chuyển, dễ dàng bao quanh các tâm hoạt tính. Do vậy độ chọn lọc này sẽ không phụ thuộc vào kích thước hạt zeolit.

XIV.2. ỨNG DỤNG CỦA ZEOLIT TRONG LỌC – HOÁ DẦU

Việc tìm ra zeolit và tổng hợp được chúng đã tạo nên bước ngoặt lớn trong công nghiệp hoá học, đặc biệt trong ngành công nghiệp dầu khí. Việc ứng dụng zeolit không những làm tăng về cả số lượng, chất lượng của các sản phẩm dầu khí mà còn góp phần nâng cao hiệu suất của các quá trình chế biến một cách đáng kể.

Lượng zeolit sử dụng trong lọc hoá dầu ngày càng tăng về cả số lượng, chủng loại và khối lượng sử dụng. Dưới đây là một số thống kê về sử dụng zeolit trong các công đoạn lọc hoá dầu.

Bảng XIV.4. Lượng xúc tác zeolit sử dụng trong lọc - hoá dầu

Quá trình tinh chế	Xúc tác	Lượng xúc tác sử dụng	
		1978 (T/n)	1985 (T/n)
Cracking xúc tác	Zeolit	280.000	350.000
Alkyl hoá	Zeolit	175.000	240.000
Hydrocracking	Zeolit	19.000	46.000

Lý do để zeolit trở thành một xúc tác cực kỳ thành công trong lọc hoá dầu là do những đặc tính nổi trội của nó so với các loại xúc tác khác như:

- Zeolit có bề mặt riêng lớn do đó có khả năng hấp phụ cao. Tính chất hấp phụ của zeolit có thể được khống chế và thay đổi tùy thuộc vào tính chất bề mặt ưa nước hoặc kỵ nước của vật liệu.
- Có thể điều chỉnh được lực axit và nồng độ tâm axit trong zeolit cho phù hợp với từng phản ứng cụ thể.
- Kích thước của các mao quản (kênh, rãnh) các hốc lỗ của zeolit phù hợp với nhiều loại phân tử có kích cỡ từ 5 Å đến 12 Å. Mặt khác trong mao quản của zeolit tồn tại một điện trường mạnh nên các phân tử tham gia phản ứng được hoạt hoá trong mao quản, tốc độ phản ứng sẽ nhanh.

Cấu trúc mao quản của zeolit tạo ra độ chọn lọc hình dáng, nghĩa là chất tham gia phản ứng, trạng thái trung gian và các sản phẩm phản ứng phải thích ứng với không gian cho phép của mao quản, do đó có thể hạn chế được các phản ứng phụ, thuận lợi cho việc tạo thành sản phẩm mong muốn.

- Zeolit là vật liệu tương đối bền nhiệt và bền thủy nhiệt. Bằng cách biến tính thích hợp, người ta có thể chế tạo các loại xúc tác hoạt động tốt trong những điều kiện phản ứng khắc nghiệt.

- Bằng việc thay thế, thêm bớt một số thành phần vi lượng trong nguyên liệu tổng hợp, có thể tạo ra những loại zeolit mới có cấu trúc phù hợp yêu cầu của các quá trình trong lọc - hoá dầu.

Các quá trình công nghệ sử dụng xúc tác zeolit thường đơn giản hơn các xúc tác khác và có thể giảm bớt sự ô nhiễm môi trường.

Do những đặc tính ưu việt như vậy nên zeolit đã trở thành loại xúc tác không thể thiếu được trong công nghệ lọc hoá dầu. Nó được sử dụng trong hầu hết các công đoạn quan trọng như:

- | | |
|---------------------|------------------------------|
| • Cracking xúc tác. | • Oligome hoá alken. |
| • Alkyl hoá. | • Thơm hoá các alkan, alken. |
| • Izome hoá. | |

Hiện nay, zeolit chiếm tới 95% tổng lượng xúc tác trong lọc và hoá dầu.

Ngoài ứng dụng chính như trên, zeolit còn sử dụng cho các mục đích khác như:

- Dùng làm khô không khí và các chất (khả năng làm khô của zeolit có thể đạt tới lượng ẩm còn xấp xỉ $0,1 \div 0,3$ gam hơi ẩm / gam chất).
- Dùng để tinh chế chất lỏng, khí, tách các hỗn hợp hydrocacbon.
- Làm chất mang trong tác nhân lưu hoá cao su và chất dẻo.
- Làm hạt trao đổi ion để tách đồng vị phóng xạ trong công nghệ hạt nhân.

XIV.2.1. Zeolit trong phản ứng cracking xúc tác

Cracking xúc tác lớp sôi FCC là công nghệ sử dụng xúc tác zeolit lớn nhất ở Mỹ, xúc tác cracking chiếm 42% lượng xúc tác sử dụng trong lọc dầu. Zeolit làm xúc tác cho quá trình này là loại zeolit Y siêu bền (USY). Lý do để lựa chọn loại zeolit này là do:

- Zeolit USY có độ bền nhiệt cao (phản ứng cracking xúc tác tiến hành ở điều kiện nhiệt độ cao).
- USY có kích thước lỗ xốp lớn, như vậy các phân tử dầu nặng có thể chui lọt qua và xảy ra phản ứng.

Ngoài ra, có thể dùng zeolit X, Y, ZSM-5, ZSM-11 chứa các nguyên tố đất hiếm hay ở dạng đã trao đổi ion, thay Na^+ bằng các cation hoá trị +2 như Ca, Re, sẽ làm thay đổi đặc trưng cấu trúc của zeolit: kích thước lỗ xốp tăng lên, độ axit tăng lên, độ bền nhiệt tăng lên.

Zeolit NaA bền đến nhiệt độ 650°C .

Zeolit NaY bền đến nhiệt độ $700 \div 750^\circ\text{C}$.

Zeolit CaY bền đến nhiệt độ 800°C .

Zeolit LaY bền đến nhiệt độ 850°C .

Độ bền nhiệt của zeolit sẽ tăng khi hàm lượng SiO_2 tăng, hay tăng kích thước của các cation kim loại.

Zeolit có hoạt tính cracking lớn, vì thế người ta dùng nó ở dạng hỗn hợp với xúc tác vô định hình hay aluminosilicat tinh thể và được gọi là xúc tác chứa zeolit. Trong sản xuất xúc tác, người ta thường trộn 10 đến 20% (khối lượng) zeolit, với hợp chất như vậy, xúc tác cũng đã có hoạt tính mạnh, hơn hẳn xúc tác aluminosilicat thông thường.

Trong công nghiệp, người ta chế tạo xúc tác chứa zeolit ở hai dạng chính: xúc tác dạng cầu và xúc tác dạng bột.

Từ xúc tác dạng bột và sau đó cải tiến thành xúc tác dạng cầu, thường được áp dụng cho quá trình cracking lớp sôi (FCC), còn xúc tác dạng cầu với kích thước hạt từ 3 đến 5 mm thì dùng cho quá trình xúc tác lớp chuyển động.

Xúc tác chứa zeolit có ưu điểm là giá thành hạ, dễ dàng tái sinh (đốt cháy cốc) vì cốc tạo thành sẽ bám trên bề mặt chất mang chứ không ở trong mao quản của zeolit.

Ngoài ra, có thể tăng hiệu quả xúc tác của zeolit bằng cách sử dụng chất nền.

Ở các nhà máy lọc dầu hiện đại, yêu cầu chế biến các nguồn nguyên liệu ngày càng nhiều hơn với sự gia tăng không ngừng phân cận sau chưng cất khí quyển, nên việc sử dụng xúc tác zeolit ngày càng phổ biến và có tầm quan trọng.

Việc tăng lượng cacbon conradson trong nguyên liệu đã làm giảm độ chuyển hoá vì nhiệt độ hoàn nguyên phải tăng và phải giảm tỷ số xúc tác / dầu. Vấn đề đó có thể được cải thiện nếu lựa chọn xúc tác có tỷ số zeolit / chất nền thích hợp, để đạt được phần đáy cracking cực đại mà không làm tăng lượng khí khô hay cốc.

Mặt khác, chất nền cũng có thể được điều chỉnh để có được bề mặt riêng, độ axit và sự phân bố kích thước mao quản phù hợp.

Các hạt xúc tác của quá trình FCC bao gồm chủ yếu khoảng 35% (trọng lượng) zeolit Y, phối liệu với một chất nền gồm SiO_2 đóng vai trò chất kết dính và Al_2O_3 để cracking các phân tử lớn. Chất nền thường bao gồm cả đất sét để làm cho xúc tác có tỷ trọng thích hợp.

Một trong các vai trò của chất nền là tăng sức đề kháng của zeolit đối với các chất ngộ độc kim loại. Tăng hàm lượng của chất nền cũng làm tăng khả năng bền thủy nhiệt của xúc tác.

Khả năng tiếp nhận của nguyên liệu vào bề mặt và đi vào bên trong của xúc tác phụ thuộc vào kích thước phân tử của hydrocacbon, sự phân bố các mao quản của xúc tác, sự thông thoáng của các lỗ vào mao quản, và phụ thuộc vào thời gian tiếp xúc giữa xúc tác và nguyên liệu v.v...

Các mao quản lớn có hoạt tính thấp và bề mặt nhỏ nhưng có khả năng hoạt động như người dẫn đường, vận chuyển các phân tử đến các tâm xúc tác trong các mao quản nhỏ hơn. Việc cải tiến khả năng tiếp nhận nguyên liệu đối với xúc tác FCC là một vấn đề thời sự đặt ra trong các công trình nghiên cứu hiện nay. Nó giúp cracking phân cận tốt hơn, khả năng chống ngộ độc xúc tác tốt hơn, cải thiện hệ số khai thác của công đoạn FCC và giảm các phản ứng phụ, các phản ứng tái cracking.

Người ta đã nhận thấy rằng, hệ số khai thác có thể được nâng lên gấp đôi nhờ cấu trúc mao quản thoáng (mở) hơn, nó không chỉ tác động đến khả năng khuếch tán trong các hạt xúc tác mà còn tăng cường khả năng giải phóng chất khỏi bề mặt xúc tác nhanh hơn.

Khả năng khuếch tán của các phân tử được cải thiện còn làm giảm thời gian lưu của các sản phẩm trong mao quản xúc tác. Do đó, các phản ứng phụ, các phản ứng tái cracking cũng giảm. Xúc tác có cấu trúc rất mở có khả năng tiếp nhận nguyên liệu cao giúp cho cốc tự cracking và do vậy mà giảm sự tạo cốc. Còn trong các lò phản ứng, nếu thời gian tiếp xúc ngắn thì xúc tác dễ bị tạo cốc vì không đủ thời gian để chuyển tiền tố tạo cốc đến tiếp xúc với các tâm xúc tác, mà nó lại bị chuyển hoá tiếp do vậy hàm lượng cốc tăng lên.

Hiện nay, ở Mỹ và một số nước khác sử dụng xúc tác zeolit mao quản siêu rộng (UWP) phối liệu với zeolit Y. Các đặc trưng của loại xúc tác này xem bảng XIV.5.

Căn cứ vào hàm lượng xăng thu được, thấy rằng đây là một loại xúc tác cracking rất tốt.

XIV.2.2. Ứng dụng của xúc tác zeolit trong quá trình alkyl hoá

Trước đây, phản ứng alkyl hoá được tiến hành với xúc tác axit như HF, H₂SO₄. Các xúc tác này gây ô nhiễm môi trường và ăn mòn thiết bị. Ngày nay, UOP đã sử dụng xúc tác rắn như:

- Dị thể hoá xúc tác HF (mang trên chất mang rắn).
- Sử dụng xúc tác chứa zeolit loại CaNiY, LaHY, nhất là zeolit Y có chứa canxi và các nguyên tố đất hiếm.

Khi dùng xúc tác chứa zeolit thì điều kiện công nghệ của phản ứng có khác hơn: nhiệt độ cao và áp suất cao hơn so với khi dùng HF, nhưng ưu điểm của nó là ít phản ứng phụ và dễ tách xúc tác, sản phẩm tạo thành tinh khiết hơn.

**Bảng XIV.5. Đặc trưng của xúc tác FCC tiêu chuẩn, phối liệu
với zeolit mao quản siêu rộng UWP (MCM)**

Các thông số	Xúc tác FCC tiêu chuẩn	Xúc tác phối liệu MCM
<u>Thành phần hoá học</u>		
Y-zeolit (% trọng lượng)	35	35
UWP zeolit (% trọng lượng)	—	10
Chất nền hoạt động	10	—
<u>Phân tích vật lý</u>		
Bề mặt ban đầu (m^2/g)	237	344
Thể tích mao quản (m^2/g)	0,11	0,174
Bề mặt sau khi hoạt tính Ni (m^2/g)	137	164
Thể tích mao quản sau khi khử hoạt tính Ni (m^2/g)	0,053	0,073
<u>Độ chọn lọc ứng với 68% chuyển hoá</u>		
Xăng (% trọng lượng)	43,7	43,8
LCO (% trọng lượng)	17,9	16,0
Phần đáy (% trọng lượng)	14,1	16,0
Cốc (% trọng lượng)	2,4	2,6

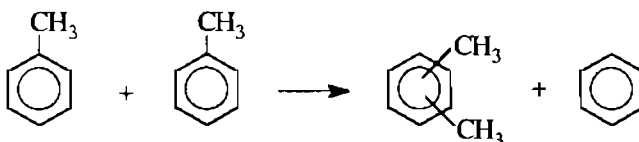
Một số quy trình công nghệ dùng zeolit hiện nay đang được thực hiện để sản xuất etylbenzen vì đây là alkylat quan trọng nhất (90% lượng etylbenzen dùng để sản xuất styren). Phản ứng alkyl hoá benzen bằng etylen sử dụng zeolit H-ZSM-5, ở điều kiện nhiệt độ 450°C, áp suất 2 đến 3 MPa, tỷ số mol benzen / etylen là 5 : 20.

Alkyl hoá toluen bằng etylen dùng xúc tác ZSM-5 biến tính, thu được *p*-etyl toluen với độ chọn lọc rất cao (97%), độ chuyển hoá toluen cao.

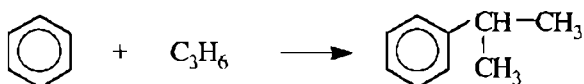
Quá trình dị phân toluen chọn lọc của hãng Mobil sử dụng tinh thể lớn H-ZSM-5 ở 455 ÷ 475°C, $p = 2 \div 4$ MPa, tạo ra hàm lượng *p*-xylen 82 ÷ 90% ở 30% chuyển hoá. Việc sử dụng tinh thể lớn là cần thiết vì cả ba đồng phân của xylen được hình thành trong các mao quản, nhưng nhờ khả năng khuếch tán lớn của *p*-xylen so với hai đồng phân kia nên sản phẩm mong muốn là *p*-xylen thoát ra khỏi tinh thể. Còn hai đồng phân kia nằm lại trong zeolit buộc phải chuyển hoá thành *p*-xylen. Nhiệt độ của quá trình cần cao vì năng

lượng hoạt hoá của phản ứng dị phân lớn.

Phản ứng dị phân toluen để thực hiện vì nó không đòi hỏi thêm một tác nhân alkyl hoá nào, đồng thời sản phẩm xylen và sản phẩm phụ benzen đều có giá trị.



Alkyl hoá benzen bằng propylen:



Phản ứng xảy ra trong pha hơi. Sản phẩm thu được là cumen, dùng để điều chế phenol và axeton. Xúc tác sử dụng là zeolit Y ở 200°C. Độ chọn lọc đạt 70 đến 90%.

Có thể thực hiện phản ứng trong pha lỏng, lúc này xúc tác sử dụng là zeolit β và ZSM-12, chúng có tính ổn định cao hơn và độ chọn lọc tốt hơn so với zeolit Y.

XIV.2.3. Zeolit trong quá trình izome hoá

Để thực hiện có hiệu quả phản ứng izome hoá các alcan, hiện nay phổ biến sử dụng xúc tác lưỡng chức. Trong đó Pt đóng vai trò chức năng oxy hoá - khử (xúc tiến cho phản ứng hydro hoá, dehydro hoá). Zeolit-12 MR (cửa sổ vòng 12 cạnh) có mao quản lớn, có chức năng axit. Ngoài zeolit-12 MR, ZSM-5 là những xúc tác phổ biến nhất, còn có Mordenit, SAPO-11, zeolit β , Pt-H-mordenit. Có thể tham khảo các xúc tác izome hoá ở bảng XIV.6.

XIV.2.4. Xúc tác zeolit trong phản ứng thơm hoá alcan

Mục đích của quá trình là tạo ra các hydrocarbon thơm là những cấu tử có trị số octan cao của xăng, ngoài ra là nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu.

Các xúc tác sử dụng là H-ZSM-5, Ga-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5, Zn-H-ZSM-5, Mo/ZSM-5, Ag-H-ZSM-5. Ngoài ra, có thể dùng các loại khác như Pt/zeolit β .

Tất cả các xúc tác trên đều cho độ chuyển hoá và độ chọn lọc của hydrocarbon thơm rất cao. Các số liệu đã được phân tích kỹ ở phần trên.

Bảng XIV.6. Độ chọn lọc của phản ứng izome hoá *n*-octan trên xúc tác Pt mang trên các chất mang khác nhau

Chất mang	Nhiệt độ	I-C ₈	2M-C ₇	C ₃ + C ₅	I-C ₄	DM-C ₆
		Độ chọn lọc	3M-C ₇	C ₄ (tỷ số mol)	<i>n</i> -C ₄	Độ chọn lọc (%tr.l.)
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	371	96,4	0,67	0,95	0,96	8,5
HY	257	96,8	0,71	0,64	3,5	12
ZSM-5 (80SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	260	56,6	1,54	2,1	1,2	1,8
ZSM-5 (650SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	343	58,4	0,88	1,2	0,98	5,6
Na-beta	367	74,3	0,70	0,68	1,7	10
SAPO-11	331	94,8	1,07	1,0	0,92	2,3

XIV.2.5. Xúc tác cho quá trình hydrocracking

Công nghệ ô tô và máy bay phát triển đã đòi hỏi phải tăng nhanh về số lượng cũng như chất lượng của nhiên liệu động cơ và dầu bôi trơn. Điều đó đã thúc đẩy các quá trình chế biến có hiệu quả như: cracking xúc tác, reforming xúc tác, alkyl hoá và izome hoá phát triển, cũng nhờ động lực đó mà quá trình hydrocracking phát triển với nhịp độ nhanh.

Bằng hydrocracking, có thể chế biến hiệu quả các dạng nguyên liệu cặn và phần cặn dầu mỏ thành nhiên liệu, dầu bôi trơn, đồng thời còn cho phép nhận nguyên liệu cho các quá trình chế biến hoá dầu và lọc dầu.

Sau quá trình FCC thì hydrocracking là quá trình sử dụng lượng zeolit lớn thứ hai.

Quá trình này có liên quan đến phản ứng cracking và phản ứng hydro hoá - khử. Chức oxy hoá - khử của xúc tác có tác dụng tăng tốc các phản ứng hydro hoá - khử hydro, chức axit có tác dụng thúc đẩy các phản ứng xảy ra

theo cơ chế ion cacboni: phản ứng đồng phân hoá và phản ứng hydrocracking.

Thông thường, chức axit được tạo ra là do độ axit của các chất mang Al_2O_3 , aluminosilicat, zeolit.

Chức hydro hoá gồm các hỗn hợp sunfit niken và Mo hoặc W, hay cũng có thể là các kim loại quý như Pt, Pd.

Hiệu suất cực đại của các sản phẩm có ích được đảm bảo bởi sự chọn lựa xúc tác phù hợp hoặc bằng cách hạn chế độ biến đổi sâu của nguyên liệu và tuần hoàn nguồn nguyên liệu chưa bị biến đổi.

Để đạt được hiệu quả cao, xúc tác của quá trình hydrocracking cần phải có khả năng cracking mạnh để có thể đảm bảo biến đổi được các cấu tử khó chuyển hoá nhất của nguyên liệu. Đồng thời xúc tác cũng phải có khả năng izome hoá cao để tăng tỷ lệ giữa *iso*-parafin và *n*-parafin trong sản phẩm cuối.

Hơn nữa xúc tác hydrocracking cần phải có hoạt tính hydro hoá nhất định để no hoá các phần tử nhỏ, được tạo ra trong quá trình phản ứng.

Gần đây, việc sử dụng xúc tác zeolit đang được phổ biến rộng rãi nhằm nâng cao hoạt độ của xúc tác, tăng tính chịu đựng của xúc tác đối với sự ngộ độc của các hợp chất phi hydrocacbon, đồng thời làm giảm quá trình tạo cốc bám trên bề mặt xúc tác.

Các zeolit có kích thước mao quản lớn, ví dụ, faurazit (loại X và Y) được sử dụng rộng rãi nhất, mordenit cũng đã được ứng dụng trong quá trình hydrocracking các phân đoạn nhẹ hơn, ví dụ phân đoạn naphta.

Gần đây, các zeolit có kích thước mao quản trung bình, ví dụ loại Pentasil, đặc biệt là ZSM-5 cũng đã được sử dụng cho quá trình hydrocracking các nguyên liệu nặng như họ parafinic.

Do quá trình hydrocracking có liên quan đến cả chức axit và chức kim loại, nên hoạt tính và độ chọn lọc của chất xúc tác phụ thuộc vào bản chất và tính chất của các chức này. Xúc tác phải có khả năng lựa chọn để đảm bảo được những đòi hỏi của sản phẩm mong muốn từ nguồn nguyên liệu ban đầu.

Các chất xúc tác với độ axit khác nhau đã được điều chế bằng cách sử dụng các zeolit như: USY, ZSM-5, Pentasil ferrosilicat và silic - nhôm - photphat (SAPO). Chức năng kim loại được thử nghiệm đối với các kim loại như Pt, Pd, Ni-W.

Các đặc tính của xúc tác zeolit xem ở bảng XIV.7.

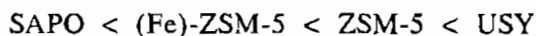
Bảng XIV.7. a) Đặc trưng hoá lý của các zeolit sử dụng trong hydrocracking

Zeolit	Tỷ số Si/Al	Kích thước mao quản (Å)	Loại mao quản	Thể tích mao quản (cm ³ /g)
USY	5,7	8,0	3D	0,48
ZSM-5	82,0	5,6	2D	0,18
(Fe)-ZSM-5	88,0	5,6	2D	0,18
SAPO-5	0,1	8,0	1D	0,30

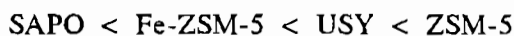
b) Zeolit có bổ sung kim loại

Chất xúc tác đã bổ sung kim loại	Zeolit	Chức năng kim loại (hàm lượng, % trọng lượng)
Pt-Y	USY	Pt (0,3)
Pd-Y	USY	Pt (0,3)
Ni/W-Y	USY	NiO (5,0); WO ₃ (15,0)
Pt-ZSM-5	ZSM-5	Pt (0,3)
Pd-ZSM-5	ZSM-5	Pt (0,3)
Ni-ZSM-5	ZSM-5	Pt (0,3)
Pt-(Fe)-ZSM-5	(Fe)-ZSM-5	Pt (0,3)
Pt-SAPO	SAPO-5	Pt (0,3)

Trong các xúc tác trên, có thể sắp xếp theo thứ tự tăng dần của các trung tâm axit như sau:



Hoạt tính của các zeolit đối với quá trình hydrocracking dầu mỏ được sắp xếp theo thứ tự tăng dần như sau:



Như vậy, zeolit USY và ZSM-5 tỏ ra là các xúc tác tốt hơn cả cho quá trình này.

Chương XV

SƠ LƯỢC VỀ DẦU MỎ VÀ KHÍ CỦA VIỆT NAM

XV.1. KHÁI QUÁT CHUNG

Hàng năm, thế giới sử dụng một lượng nhiên liệu rất lớn: hơn 3 tỷ tấn dầu và hơn 2 tỷ tấn khí. Trong đó Mỹ sử dụng 800 triệu tấn dầu, còn Việt Nam: Từ năm 2001 trở đi đã đưa lượng sử dụng nhiên liệu lên 12 triệu tấn/năm.

Trữ lượng dầu mỏ trên thế giới tính đến 1996 có thể khai thác được 135 tỷ tấn. Cho đến ngày nay, vẫn thường xuyên phát hiện ra các mỏ dầu mới, thêm vào đó, công nghệ khai thác và chế biến dầu ngày càng phát triển cho phép khẳng định rằng, nguồn nguyên liệu dầu khí vẫn rất dồi dào và sản lượng dầu khí đưa vào sử dụng ngày một nhiều thêm.

Ở Việt Nam hiện có ba mỏ dầu quan trọng đang được khai thác, đó là:

- Mỏ Bạch Hổ: Bắt đầu khai thác từ 1986. Tổng sản lượng khai thác đạt trên 30 triệu tấn. Sản lượng khoảng $7 \div 9$ triệu tấn/năm. Có thể khai thác vài ba năm nữa, sau đó sẽ giảm dần.

- Mỏ Rồng: Bắt đầu khai thác từ 1994, song sản lượng chưa nhiều, đạt 12.000 đến 18.000 thùng / ngày.

- Mỏ Đại Hùng: Bắt đầu khai thác từ 10/1994, sản lượng 32.000 thùng / ngày (5.000 tấn/ngày).

Như vậy tổng sản lượng dầu thô cả ba mỏ trong năm 1994 là 7 triệu tấn, năm 1995 là 8 triệu tấn. Từ năm 2000 lượng khai thác được lên tới 20 triệu tấn/năm.

Về khí hydrocacbon, hiện nay có hai mỏ đang được khai thác:

- Mỏ Tiền Hải (Thái bình): là mỏ khí thiên nhiên trong đất liền, được khai thác từ năm 1981. Đây là mỏ khí nhỏ, hàng năm cung cấp 10 đến 30 triệu mét khối khí cho công nghiệp địa phương.

- Mỏ Bạch Hổ: là dạng khí đồng hành đi kèm khi khai thác dầu. Khi

khai thác mỗi tấn dầu có thể thu được 180 đến 200 m³ khí đồng hành.

Tiềm năng dầu khí ở Việt Nam

Năm 1994 trong Bách khoa toàn thư dầu khí thế giới đã đưa con số trữ lượng có thực và xếp dầu khí Việt Nam vào vị trí thứ 6 trong 7 nước châu Á - Thái Bình Dương (bảng XV.1).

Thực tế gần đây, nhiều mỏ khí lớn đã được phát hiện như mỏ Lan Tây, Lan Đỏ do hãng BP phát hiện, trữ lượng ước tính 57 tỷ m³ khí thiên nhiên. Cũng theo tính toán của hãng BP, trữ lượng tiềm năng khí của Việt Nam khoảng 300 đến 400 tỷ mét khối. Như vậy có nghĩa rằng sẽ có sự thay đổi đáng kể trong bảng xếp hạng này.

Theo Petro Việt Nam, căn cứ vào kết quả khảo sát của các công ty nước ngoài trong thời gian gần đây, dự kiến trữ lượng tiềm năng dầu khí Việt Nam có thể đến 5 đến 6 tỷ tấn. Petro Việt Nam đang đặt mục tiêu đưa sản lượng dầu khí vào năm 2000 lên 20 triệu tấn dầu quy đổi. Trong đó sản lượng cực đại sẽ đạt 34 đến 40 triệu tấn/năm trong giai đoạn sau năm 2000, kéo dài đến năm 2010.

*Bảng XV.1. Trữ lượng dầu khí của một số nước
(theo Bách khoa toàn thư dầu khí thế giới 1994)*

Số TT	Tên nước	Dầu (tỷ thùng)	Khí 1000 tỷ feet khối	Tổng dầu và khí qui đổi (tỷ thùng dầu)
1	Malaisia	4,3	76,7	18,5
2	Indonesia	5,8	64,4	18
3	Oxtrâylia	1,8	18,3	5,3
4	Brunây	1,4	14,0	4,0
5	SNG	0,3	15,0	3,1
6	Việt Nam	1,2	3,7	1,9
7	Thái Lan	0,2	8,5	1,8

XV.2. ĐẶC ĐIỂM DẦU THÔ VIỆT NAM

Dầu thô Việt Nam thuộc họ dầu parafinic. Trong số các mỏ dầu đang khai thác hiện nay ở Việt Nam, quan trọng nhất là mỏ dầu Bạch Hổ và mỏ Đại Hùng. Dầu thô khai thác thương mại từ hai mỏ này chiếm 80 đến 90%

tổng sản lượng dầu thô ở Việt Nam trong thời gian qua và ngay cả hiện nay. Vì vậy, dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng được xem như hai loại dầu tiêu biểu nhất của Việt Nam, do đó thông qua các nghiên cứu về dầu mỏ Bạch Hổ và Đại Hùng ta có thể rút ra những tính chất đặc trưng quan trọng.

XV.2.1. Dầu thô Việt Nam thuộc loại nhẹ vừa phải

Tỷ trọng của dầu thô Việt Nam nằm trong khoảng $0,830 \div 0,850$; dầu Bạch Hổ tỷ trọng 0,8319 (36,6°API), dầu thô Đại Hùng tỷ trọng 0,8403 (36,9°API). Trên thế giới có những loại dầu nhẹ hơn như dầu Angiêri $d = 0,830$ và có những loại dầu nặng hơn như dầu Vênêxuêla $d = 0,948$. Đặc tính này quyết định tổng hiệu suất sản phẩm trắng (xăng, kerosen, điêzen) trong dầu thô cao hay thấp. Dầu càng nhẹ, tổng hiệu suất sản phẩm trắng càng cao và dầu đó càng có giá trị cao. Đối với dầu thô Việt Nam, tổng hiệu suất sản phẩm trắng chiếm từ 50 đến 60% khối lượng dầu thô. Chẳng hạn khi chưng cất dầu thô từ mỏ Bạch Hổ và mỏ Đại Hùng cho thấy tiềm lượng các phân đoạn như ở bảng XVI.2.

Bảng XV.2. Hiệu suất các sản phẩm cất trực tiếp từ dầu thô Việt Nam

Các phân đoạn	Hiệu suất, % V từ dầu thô	
	Bạch Hổ	Đại Hùng
Naphta	17,81	22,65
Kerosen	13,91	14,70
DO	19,51	27,15
Cặn (chưng khí quyển trên 345°C)	48,27	39,45
Cặn (chưng chân không trên 350°C)	14,2	5,0

Qua thực tế sản xuất của Sài Gòn Petro với dầu thô Bạch Hổ, chỉ bằng hệ thiết bị chưng cất khí quyển cũng đã thu được hiệu suất các sản phẩm như sau:

Naphta : 17,2% khối lượng
 Kerosen: 7,0% khối lượng
 DO : 28,5% khối lượng
 FO : 45,8% khối lượng

XV.2.2. Dầu thô Việt Nam là loại dầu sạch, chứa rất ít các độc tố, rất ít lưu huỳnh, nitơ, kim loại nặng

Về hàm lượng lưu huỳnh (S), dầu thô Việt Nam chứa rất ít. Trong dầu thô Bạch Hổ chỉ chứa 0,03 đến 0,05% lưu huỳnh, dầu thô Đại Hùng chứa 0,08%. Những loại dầu thô ít lưu huỳnh như vậy trên thế giới rất hiếm. Trong khi đó dầu thô có lưu huỳnh và nhiều lưu huỳnh (trên 2% S) gặp rất nhiều ở Trung Đông.

Khi dầu thô chứa dưới 0,5% S đã được liệt vào dầu thô ít lưu huỳnh và có giá trị cao trên thị trường thế giới. Nguyên nhân là do chi phí để sản xuất các sản phẩm đạt chất lượng cao theo quy định về hàm lượng lưu huỳnh, đối với dầu ít lưu huỳnh thấp hơn nhiều so với dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh cao. Trường hợp với dầu thô Bạch Hổ của Việt Nam, không cần phải dùng quá trình xử lý gì thêm mà các sản phẩm như xăng, kerosen, DO, FO vẫn đạt được chất lượng cao vì hàm lượng S nhỏ hơn nhiều so với định mức như số liệu ở bảng XV.3.

Bảng XV.3. Hàm lượng S trong các sản phẩm chưng cất trực tiếp

Các sản phẩm	Hàm lượng S, % khối lượng	
	Mức quy định	Sản phẩm từ dầu thô Bạch Hổ
Naphta	0,25*	0,0007
Kerosen	0,1** ; 0,25***	0,0014
DO	0,1	0,0166
FO	2,5	0,09

* Quy định cho xăng; ** Dầu hoá dân dụng; *** Nhiên liệu phản lực.

Hàm lượng các kim loại nặng, các hợp chất chứa nitơ trong cả dầu thô Bạch Hổ và dầu thô Đại Hùng đều rất thấp.

Các kim loại nặng có hại, làm giảm chất lượng và giá trị của dầu thô, thường quan tâm nhất là niken và vanadi. Trong dầu thô Bạch Hổ, hàm lượng vanadi chỉ có 0,09 ppm và hàm lượng niken cũng chỉ có 2,64 ppm. Trong dầu thô Đại Hùng hàm lượng vanadi chỉ có 0,15 ppm và hàm lượng niken chỉ có 2,54 ppm. Trong khi đó, trong một số loại dầu thô trên thế giới hàm lượng các kim loại nặng này lên đến hàng nghìn ppm, như dầu thô của

Vênêxuêla chứa đến 1350 ppm.

Các hợp chất hữu cơ chứa nitơ trong dầu thuộc loại chất có hại, gây ngộ độc nhiều xúc tác khi chế biến dầu thô, hoặc làm cho sản phẩm kém ổn định khi tồn chứa, vì vậy làm giảm giá trị của dầu thô. Trong dầu thô Bạch Hổ, hàm lượng nitơ chỉ có 0,04%, trong dầu thô Đại Hùng hàm lượng nitơ cũng rất thấp, chỉ có khoảng 0,03%.

Các chất nhựa, asphalten trong dầu thô Việt Nam ít, nên không thể sử dụng để sản xuất nhựa đường (bitum) hoặc than cốc có chất lượng và hiệu quả kinh tế. Mặt khác, khi chế biến dầu thô bằng các quá trình có sử dụng xúc tác, các chất nhựa và asphalten mau chóng làm hỏng xúc tác, hơn nữa những chất này có mặt trong sản phẩm sẽ làm sản phẩm kém ổn định, làm sẫm màu, hạ thấp chất lượng sản phẩm. Vì vậy khi chế biến những loại dầu thô chứa nhiều chất nhựa và asphalten bắt buộc phải xử lý nguyên liệu bằng cách chưng cất chân không (trường hợp nguyên liệu cho sản xuất dầu nhờn) điều này gây tổn kém và giảm hiệu quả kinh tế.

Đối với dầu thô Bạch Hổ, hàm lượng các chất nhựa và asphalten rất thấp, chỉ có 1,97% nhựa, 0,77% asphalten, chỉ số cốc conradson 0,86%. Trong khi đó, ở trong dầu thô Đại Hùng, hàm lượng các chất nhựa và asphalten có cao hơn, 7,55% nhựa và 2,5% asphalten, chỉ số cốc conradson 2,50%. Tuy vậy cả hai loại dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng đều thuộc loại dầu thô chứa ít các chất nhựa và asphalten.

Vì vậy dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng được xem là loại dầu sạch, ít lưu huỳnh, ít kim loại nặng, ít nitơ, ít các chất nhựa và asphalten nên chúng thuộc loại dầu thô có giá trị cao trên thị trường thế giới. Theo nghiên cứu của Viện dầu mỏ Mỹ UOP, cần chưng cất khí quyển của dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng đều có thể sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác mà không cần xử lý bằng chưng cất chân không rất tốn kém, điều này có ý nghĩa rất quan trọng trong việc giảm tối thiểu đầu tư cho xây dựng các nhà máy lọc dầu. Mặt khác cũng vì dầu thô Việt Nam sạch nên phân đoạn FO của nó chứa hàm lượng vanadi rất nhỏ, nên dùng làm nguyên liệu cho các lò công nghiệp rất thích hợp và không gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên cả hai loại dầu Bạch Hổ và Đại Hùng đều không thể sử dụng để sản xuất nhựa đường hoặc than cốc, nếu muốn có sản phẩm này bắt buộc phải trộn với các loại dầu thô có hàm lượng các chất nhựa và asphalten cao.

XV.2.3. Dầu thô Việt Nam chứa nhiều hydrocacbon parafinic, đặc biệt chứa nhiều hydrocacbon n -parafinic $C_{10} \div C_{40}$

Các hydrocacbon n -parafinic $C_{10} \div C_{40}$ được gọi chung là parafin, có rất nhiều trong dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng. Trong dầu thô Bạch Hổ hàm lượng parafin lên đến 29% còn trong dầu thô Đại Hùng cũng đến 17,8%. Trên thế giới, những loại dầu thô chứa trên 6% parafin đã thuộc loại dầu nhiều parafin. Sự có mặt parafin với hàm lượng rất cao trong dầu thô đã làm cho dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng giảm hẳn độ linh động ở nhiệt độ thấp, thậm chí ngay cả ở nhiệt độ thường. Điểm đông của dầu thô Bạch Hổ là 33°C và dầu Đại Hùng là 27°C. Do vậy đã xuất hiện khó khăn khi bốc rót, tồn chứa, đặc biệt khi vận chuyển trong đường ống dẫn dầu khai thác ngầm dưới đáy biển, buộc phải cho các chất phụ gia hạ điểm đông. Mặt khác, khi chế biến, các parafin nằm trong sản phẩm cũng gây ảnh hưởng tương tự, rõ nhất là các loại nhiên liệu cung cấp cho các xứ lạnh. Vì vậy muốn thu được sản phẩm đạt chất lượng yêu cầu, phải áp dụng các công nghệ và thiết bị chuyên biệt để loại bỏ parafin. Hàm lượng parafin rất cao trong dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng là nhược điểm chính, ảnh hưởng đến giá cả khi mua bán trên thị trường.

Tuy nhiên, xét đến phương diện khác, parafin không phải là những tạp chất có hại, parafin $C_{10} \div C_{20}$ ở dạng lỏng là nguyên liệu rất tốt để sản xuất nhiều hoá chất trung gian quan trọng như các rượu béo, axit béo, chất hoá dẻo, dung môi, đặc biệt trong sản xuất các chất hoạt động bề mặt và chất tẩy rửa không ảnh hưởng đến môi trường, do có thể bị phân huỷ sinh học khi nằm trong nước thải. Parafin $C_{20} \div C_{40}$ ở dạng rắn, được sử dụng làm diêm, mỹ phẩm, giấy sấp bao gói thực phẩm, chất cách điện, sản phẩm y tế. Mặt khác trong khi chế biến các phần nhiên liệu phân lực, diesel hay dầu nhờn, do có chứa nhiều n -parafin nên chúng phải được loại bớt để bảo đảm yêu cầu về điểm đông của sản phẩm. Một điểm đáng chú ý là các parafin rắn tập trung nhiều trong phần cặn (55%), trong khi đó hàm lượng asphalten lại thấp: chỉ 0,9% trong cặn, do vậy mà phần cặn từ dầu thô Việt Nam không thuận lợi để sản xuất bitum. Tuy nhiên nếu chúng ta tách hết các parafin rắn, phần dầu còn lại có thể dùng làm dầu gốc pha chế dầu nhờn loại tốt. Những số liệu về dầu thô Việt Nam được trình bày ở các bảng XV.4, XV.5, XV.6.

Bảng XV.4. Sự phân bố các *n*-parafin lỏng trong phân đoạn sôi thấp

<i>n</i> -parafin	% V trong phân đoạn		
	180 ÷ 350°C	200 ÷ 320°C	240 ÷ 350°C
C ₁₀	0,817	0,317	
C ₁₁	0,985	0,327	2,987
C ₁₂	3,460	4,448	6,610
C ₁₃	4,482	5,155	5,304
C ₁₄	4,599	6,104	6,286
C ₁₅	4,750	5,636	5,844
C ₁₆	3,736	4,343	4,469
C ₁₇	3,890	3,018	3,094
C ₁₈	1,949	1,237	1,277
C ₁₉	1,296	0,303	0,294
C ₂₀	0,500	0,118	0,098
C ₂₁	0,204	0,028	0,046

Bảng XV.5. Sự phân bố các *n*-parafin trong các phân đoạn sôi cao

<i>n</i> -parafin	% V trong phân đoạn			
	300 ÷ 350°C	350 ÷ 400°C	400 ÷ 450°C	450 ÷ 500°C
1	2	3	4	5
C ₁₄	5,0			
C ₁₅	14,3			
C ₁₆	13,3			
C ₁₇	22,1			
C ₁₈	15,2			
C ₁₉	10,6	0,2		
C ₂₀	5,9	0,7	0,1	0,1
C ₂₁	4,3	3,2	1,1	0,8
C ₂₂	3,1	8,6	4,0	2,9
C ₂₃	2,3	15,3	9,5	7,6
C ₂₄	1,5	16,9	13,2	11,8
C ₂₅	1,4	16,7	16,8	15,6
C ₂₆	0,5	13,3	16,1	15,5
C ₂₇	0,5	10,2	12,0	11,9
C ₂₈		6,3	7,4	7,8

Tiếp theo bảng XV.5

1	2	3	4	5
C ₂₉		4,2	5,9	6,4
C ₃₀		2,4	4,3	4,9
C ₃₁		1,3	3,6	4,2
C ₃₂		0,6	2,6	3,3
C ₃₃		0,1	1,8	2,5
C ₃₄			1,1	1,9
C ₃₅			0,5	1,5
C ₃₆				1,3

Bảng XV.6. Đặc điểm dầu thô Việt Nam

Các chỉ tiêu	Dầu Bạch Hổ	Dầu Đại Hùng
1	2	3
Tỷ trọng, °API và $d_{15,6}^{15,6}$	38,6 – 0,8319	36,9 – 0,8403
Lưu huỳnh, % kh.l.	0,03 ÷ 0,05	0,08
Điểm đông đặc, °C	33	27
Độ nhớt ở 40°C, cSt	9,72	3,61
Độ nhớt ở 50°C, cSt	6,58	2,94
Độ nhớt ở 60°C, cSt	4,73	2,94
Cặn cacbon, % kh.l.	0,65 ÷ 1,08	0,70
Asphalten, % kh.l.	0,05	0,07
Wax, % kh.l.	27	26
V/Ni, ppm	2/2	2/2
Niơ, % kh.l.	0,067	0,028
Muối NaCl, mg/l	22	–
Độ axit, mgKOH/g	0,05	0,27
Naphta nhẹ (40 ÷ 95°C)		
Hiệu suất so với dầu thô, % kh.l.	2,3	5,55
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/l	0,6825	0,7185
Lưu huỳnh, % kh.l.	0,001	0,001
Parafin, % kh.l.	75,2	51,5
Naphten ...	18,4	28,8
Thơm...	6,4	19,7
n-parafin...	42,0	21,4

Tiếp theo bảng XV.6.

1	2				3			
Naphta nặng (95 + 175°C)								
Hiệu suất so với dầu thô, % kh.l.	12,3				17,1			
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/l	0,7505				0,7955			
Lưu huỳnh, % kh.l.	0,001				0,003			
Parafin, % kh.l.	59,0				29,5			
Naphten ...	31,2				27,5			
Thơm...	9,8				43,5			
n-parafin...	33,7				13,5			
Kerosen (149 + 232°C)								
Hiệu suất so với dầu thô, % kh.l.	14,35				14,70			
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/l	0,7785				0,8155			
Lưu huỳnh, % kh.l.	0,001				0,007			
Độ axit, mgKOH/g	0,041				0,143			
Chiều cao ngọn lửa không khói, mm	35				17			
Thơm, % kh.l.	13,0				32,7			
Gasoiil (232 + 342°C)								
Hiệu suất so với dầu thô, % kh.l.	23,05				27,15			
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/l	0,818				0,852			
Lưu huỳnh, % kh.l.	0,016				0,068			
Độ axit, mgKOH/g	0,01				0,21			
Trị số xetan	47,6				48,8			
Các chỉ tiêu	Dầu Bạch Hổ				Dầu Đại Hùng			
Cặn								
Khoảng nhiệt độ, °C	342	369	509	550	342	369	509	550
Hiệu suất trên dầu thô, % V	52,35	46,75	17,8	14,2	39,45	33,65	7,0	5,0
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/l	0,868	0,872	0,905	0,811	0,878	0,882	0,968	0,990
Lưu huỳnh, % kh.l.	0,04	0,045	0,065	0,07	0,12	0,12	0,27	0,31
Sáp, % kh.l.	49	50	47		54	55	38	
Nitơ, ppm	590	640	1210	1350	490	550	1600	1900
Asphanten, % kh.l.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,16	0,19	0,85	1,1
Độ axit, mg KOH/g		0,05				0,23		
V/Ni, ppm	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2	2/1	2/15
Hợp chất no, % kh.l.		75		58		85		15
Hợp chất thơm, % kh.l.		21		15		9		53

XV.2.4. So sánh đặc tính dầu thô thế giới với dầu thô Việt Nam

Dưới đây sẽ giới thiệu đặc tính dầu thô của một số khu vực trên thế giới tương đối đặc trưng nhất để so sánh với dầu thô Việt Nam.

– Hệ dầu mỏ Sahara (Angiêri) bao gồm dầu của các mỏ El-Agreb, Hassi-Messaoud, Essider, Zarzaitinc và Edjelech. Hệ dầu mỏ này là loại dầu nhẹ, ít lưu huỳnh, ít parafin rắn, ít asphanten.

– Hệ dầu mỏ Vênêxuêla, là loại dầu nặng, nhiều lưu huỳnh, nhiều asphanten.

Bảng XV.7. Đặc tính của dầu mỏ Sahara

Đặc tính của dầu thô	El-Agreb	Hassi-Messaoud	Essider	Zarzaitinc	Edjelech
Dầu thô:					
Tỷ trọng d_4^{15}	0,788	0,802	0,838	0,816	0,845
Nhiệt độ đông đặc, °C	–48	–45	+5	–30	–15
Độ nhớt Engler ở 20°C	1,16	1,12	2,3	1,56	1,96
Lưu huỳnh, % TL	0,11	0,13	0,47	0,04	0,06
Asphanten, % TL	0,11	0,12	–		0,05
Parafin rắn, % TL	1,85	1,8	3,42		

Bảng XV.8. Các tính chất phân đoạn chính của dầu mỏ Sahara

Các chỉ tiêu	El-Agreb	Hassi-Messaoud	Essider
1	2	3	4
Xăng nhẹ:			
- Khoảng sôi, °C	C ₅ – 100	C ₅ – 100	C ₅ – 85
- Hiệu suất, % V	17,0	17,2	6,4
- Tỷ trọng d_4^{15}	0,685	0,680	0,664
- Lưu huỳnh, % TL	0,0003	0,0008	0,011
- Trị số octan ban đầu (nghiên cứu)	58	61	69,5
- Trị số octan đã pha chi (nghiên cứu)	78	80	84,5

Tiếp theo bảng XV.8.

1	2	3	4
Xăng nặng:			
- Khoảng sôi, °C	100 ÷ 200	100 ÷ 180	85 ÷ 175
- Hiệu suất, % TL	29,6	20	18,2
- Tỷ trọng d_4^{15}	0,764	0,761	0,742
- Lưu huỳnh, % TL	0,001	0,0016	0,028
- Trị số octan ban đầu (nghiên cứu)	56	39	50
- Trị số octan đã pha chi (nghiên cứu)	53	60	62,5
Kerosen:			
- Khoảng sôi, °C	200 ÷ 260	180 ÷ 260	175 ÷ 250
- Hiệu suất, % V	13,4	18,1	15,0
- Tỷ trọng d_4^{15}	0,809	0,808	0,805
- Nhiệt độ đông đặc	-42	-45	-47
- Hàm lượng hydrocacbon thơm, % V	18	19	12,9
- Chiều cao ngọn lửa không khói, mm	17	21	25
Gasoi:			
- Khoảng sôi, °C	260 ÷ 360	260 ÷ 360	
- Hiệu suất, % V	17,1	17,7	
- Tỷ trọng d_4^{15}	0,849	0,853	
- Nhiệt độ đông đặc	-90,14	-16	
- Lưu huỳnh, % TL	57	52	
- Trị số xetan			
Cặn (có nhiệt độ sôi nằm trên gasoi):			
- Hiệu suất, % V	20,8	22,6	
- Tỷ trọng d_4^{15}	0,920	0,918	
- Độ nhớt Engler ở 50°C	12,7	11,8	
- Nhiệt độ đông đặc	+27	—	
- Asphanten, % TL	0,76	0,52	
- Lưu huỳnh, % TL	0,34	0,33	

Tiếp theo bảng XV.8.

1	2	3	4
Dầu nhờn:			
- Hiệu suất, % V	19,5		
- Parafin rắn, % TL	9,2		
- Lưu huỳnh, % TL			
Cặn (có nhiệt độ sôi nằm trên dầu nhờn):			
- Hiệu suất, % V		3,9	
- Tỷ trọng d_4^{15}		0,972	
- Độ nhớt Engler ở 100°C		60	
- Nhiệt độ đông đặc		+33	
- Asphalten, % TL		3,75	
- Lưu huỳnh, % TL		0,41	

Bảng XV.9. Đặc tính dầu mỏ Vênêxuêla

Đặc tính của dầu thô và các phân đoạn	Cumarebo	TiaJuana	Larosa	LaguniLLas	Bachquero	Boscan
1	2	3	4	5	6	7
Dầu thô:						
- Tỷ trọng d_4^{15}	0,790	0,948	0,904	0,906	0,923	0,997
- Nhiệt độ đông đặc				-9	-4	+13
- Độ nhớt Engler		4,4 (37°C)	28 (20°C)	69 (35°C)	36 (60°C)	
- Lưu huỳnh, % TL	0,11	1,63	1,5	2,16	2,7	5,5
- Asphalten, % TL				11,1	6,4	16,1
- Parafin rắn, % TL				2,5	1	
Các phân đoạn:						
Xăng nhẹ:						
- Khoảng sôi, °C	C ₅ -100	C ₅ -100	C ₅ -100	C ₅ -100	C ₅ -100	55-100
- Tỷ trọng d_4^{15}		0,700	0,715	0,709	0,709	0,736
- Lưu huỳnh, % TL				0,016	0,02	

Tiếp theo bảng XV.9

1	2	3	4	5	6	7
Xăng nặng:						
- Khoảng sôi, °C	100 ÷ 180	100 ÷ 200	100 ÷ 200	100 ÷ 221	100 ÷ 200	10 ÷ 200
- Hiệu suất, % V	26,0	14,0	12,5	7,4	3,5	3,8
- Tỷ trọng d_4^{15}		0,780	0,767	0,807	0,796	0,808
Kerosen:						
- Khoảng sôi, °C	180 ÷ 260	200 ÷ 260	200 ÷ 260	200 ÷ 275	200 ÷ 250	200 ÷ 270
- Hiệu suất, % V	21,5	9,0	9,2	12,6	4,6	5,8
- Tỷ trọng d_4^{15}		0,835	0,833	0,854	0,854	0,858
- Nhiệt độ đông đặc					-60	3,6
- Hydrocacbon thơm					21	
- Chiều cao ngọn lửa không khói, mm			18		17	
- Lưu huỳnh, % TL		0,30	0,30		0,45	
Gasoi:						
- Khoảng sôi, °C	260 ÷ 360	260 ÷ 360	260 ÷ 360	177 ÷ 399	250 ÷ 371	275 ÷ 360
- Hiệu suất, % V	16,0	19,0	16,8	31,1	20,1	12,6
- Tỷ trọng d_4^{15}		0,888	0,883	0,89	0,910	0,903
- Nhiệt độ đông đặc		-45			-31	
- Lưu huỳnh, % TL		1	1,2	1	1,53	
- Trị số xêtan				37	35	
Cặn, gasoi:						
- Hiệu suất	13,5	51,5	50,0		70,7	
- Tỷ trọng d_4^{15}		0,987	0,985		1,016	
- Độ nhớt Engler					76 (99°C)	
- Nhiệt độ đông đặc		+12				
- Asphanten, % TL					8,6	
- Lưu huỳnh, % TL		2,45			3,2	

Tiếp theo bảng XV.9.

1	2	3	4	5	6	7
Dầu nhờn:						
- Hiệu suất, % V					32,4	
- Parafin rắn, % TL						
- Lưu huỳnh, % TL					2,6	
Cặn, dầu nhờn:						
- Hiệu suất		17,3	30,0	46,9	38,3	75,0
- Tỷ trọng d_4^{15}		1,083	1,017	1,018	1,049	1,036
- Asphalten, % TL					13,7	
- Lưu huỳnh, % TL			32		3,8	

– Qua đặc tính của dầu thô của một số mỏ dầu trên thế giới như hệ dầu mỏ Sahara (Algieri), hệ dầu mỏ Trung Đông, hệ dầu mỏ Venêxuêla, so với đặc tính dầu thô Việt Nam, điển hình là hai mỏ dầu Bạch Hổ và Đại Hùng, ta thấy dầu thô Việt Nam thuộc loại: ít lưu huỳnh, ít nhựa và asphalten, ít nitơ, vanadi và niken, nhiều parafin, thuộc loại trung giữa dầu nặng và dầu nhẹ.

Nhưng để so sánh, đánh giá một cách tổng quát về chất lượng dầu thô của hai mỏ Bạch Hổ và Đại Hùng, người ta đã sử dụng hai phương pháp để so sánh và phân loại theo mục đích sử dụng.

Phương pháp của Viện V.N.I.I.N.P (Liên xô cũ) (bảng XV.10).

Phương pháp của Viện khoáng sản Mỹ (bảng XV.11).

Phương pháp này dựa vào tỷ trọng của hai phân đoạn cơ số 1 đại diện cho các phân nhẹ và đại diện cho các sản phẩm nặng của dầu.

Phân đoạn I: $250 \div 275^\circ\text{C}$ chưng cất ở 760 mmHg

Phân đoạn II: $275 \div 300^\circ\text{C}$ chưng cất ở 40 mmHg, xem bảng XV.11.

Theo phương pháp này, dầu thô được chia thành 9 loại:

Loại 1: PP	Loại 6: NT
Loại 2: PT	Loại 7: NN
Loại 3: TP	Loại 8: PN
Loại 4: TT	Loại 9: NP
Loại 5: TN	

Bảng XV.10. Tiêu chuẩn phân loại dầu thô của Liên Xô cũ

Chỉ tiêu chất lượng	Xếp loại	Giá trị giới hạn chỉ tiêu chất lượng
Hàm lượng lưu huỳnh, % TL	Loại 1	< 0,50
	Loại 2	0,51 ÷ 2,00
	Loại 3	> 2,00
Tổng lượng chưng cất có nhiệt độ sôi đến 350°C	Kiểu 1	> 55
	Kiểu 2	44,90 ÷ 54,90
	Kiểu 3	< 45
Tiềm năng dầu nhờn (có chỉ số nhớt VI = 90), %TL theo dầu	Nhóm 1	> 25,00 (45,00)
	Nhóm 2	15,0 ÷ 24,9 (30 ÷ 44,9)
	Nhóm 3	< 15,0 (30,0)
Chỉ số nhớt của dầu nhờn	Phân nhóm 1	> 95
	Phân nhóm 2	90 ÷ 95
	Phân nhóm 3	< 85
Tổng lượng parafin, % TL trong dầu	ít parafin	< 1,5
	trung parafin	1,51 ÷ 6,00
	nhiều parafin	> 6,00

Bảng XV.11. Tiêu chuẩn phân loại dầu thô của Viện khoáng sản Mỹ

Đặc điểm dầu	Ký hiệu	Tỷ trọng $d_{60^{\circ}\text{F}}^{60^{\circ}\text{F}}$	
		Phân đoạn I	Phân đoạn II
Parafin	P	< 0,825	< 0,876
Trung gian	T	0,825 ÷ 0,860	0,876 ÷ 0,943
Naphten	N	> 0,860	> 0,943

Theo cách phân chia trên thì:

- Dầu thô Bạch Hổ thuộc loại 1/3 (theo bảng xếp loại Liên Xô cũ) và thuộc loại 2/9 (theo bảng xếp loại của Mỹ).
- Dầu thô Đại Hùng thuộc loại 1/3 (theo bảng xếp loại Liên Xô cũ) và thuộc loại 5/9 (theo bảng xếp loại của Mỹ).

Như vậy nếu so sánh dầu thô của mỏ Bạch Hổ với dầu thô của các mỏ dầu trên thế giới thì dầu thô của mỏ Bạch Hổ là loại dầu có giá trị cao trên thị trường dầu mỏ (có vị trí 1 hoặc 2 trong các bảng phân loại). Riêng đối với dầu thô Đại Hùng thì cần phải nghiên cứu tiếp để có thể xếp loại một cách chính xác.

XV.3. KHẢ NĂNG SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU VÀ CÔNG NGHIỆP TỔNG HỢP HOÁ DẦU ĐI TỪ DẦU MỎ VIỆT NAM

Từ dầu mỏ, bằng các quá trình chế biến hoá học có thể tạo ra hàng loạt các sản phẩm quý giá như:

Các sản phẩm năng lượng: Những sản phẩm này được sử dụng để làm chất đốt và nhiên liệu động cơ như: dầu hoà, dầu FO, xăng, dầu điêzen, dầu cho máy bay phản lực.

Các sản phẩm phi năng lượng: Những sản phẩm này không sử dụng như một dạng năng lượng mà được sử dụng vào các mục đích khác như dầu nhờn, mỡ bôi trơn, nhựa đường (bitum).

Các sản phẩm hoá học: Những bán thành phẩm thuộc loại các hoá chất trung gian như axit, rượu, aldehyt, xeton... và các thành phẩm hoá học cung cấp cho sản xuất hoặc tiêu dùng, như các loại chất dẻo, cao su, sợi hoá học, phân bón, các chất hoạt động bề mặt, thuốc nhuộm v.v...

Nói chung, phần dầu khí dùng để sản xuất các sản phẩm năng lượng chiếm tỷ lệ cao: trên 90% sản lượng dầu khai thác được trên thế giới; trong khi đó, phần dầu khí dành cho sản xuất các sản phẩm hoá học chỉ chiếm 5 đến 6%, nhưng đã cung cấp đến 90% các sản phẩm hữu cơ phục vụ đời sống.

XV.3.1. Khả năng sản xuất nhiên liệu

Dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng thuộc loại dầu nhẹ, dầu sạch, dầu parafinic cho nên các phân đoạn của dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng rất thích hợp để sản xuất các loại nhiên liệu cho động cơ.

1. Phân đoạn naphta là phân đoạn quan trọng nhất của dầu thô. Trong dầu thô Đại Hùng, tổng hàm lượng naphten và aromat là 65,5% TL, với trị số octan RON = 61,95; trong khi đó dầu thô Bạch Hổ tổng lượng (A + N) chỉ có 37,07% TL, với trị số octan RON = 45. Như vậy, dầu thô Bạch Hổ có chất lượng kém hơn chất lượng dầu thô Đại Hùng khi sử dụng phân đoạn này làm

nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác để sản xuất xăng chất lượng cao, cũng như để sản xuất BTX làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá dầu. Tuy vậy, phân đoạn naphta của cả hai loại dầu thô đều đạt yêu cầu chất lượng làm nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác và để sản xuất xăng chất lượng cao nhờ hàm lượng lưu huỳnh trong phân đoạn rất thấp (dưới 0,001% TL).

2. Đối với phân đoạn jet/kero, cả hai loại dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng đều có chất lượng cao trên phương diện dùng để sản xuất dầu hoá làm nhiên liệu dân dụng và sinh hoạt, vì chiều cao ngọn lửa không khói dài: 30 mm đối với dầu Bạch Hổ và 20 mm đối với dầu Đại Hùng. Tuy nhiên, trên phương diện sử dụng làm nguyên liệu chế tạo nhiên liệu cho máy bay phản lực thì phân đoạn này của dầu Bạch Hổ không thuận lợi bằng dầu thô Đại Hùng vì điểm kết tinh cao: -39°C đối với dầu Bạch Hổ và -47°C đối với dầu thô Đại Hùng, trong khi yêu cầu của nhiên liệu phản lực không được cao hơn -47°C . Muốn chế tạo nhiên liệu cho máy bay phản lực, buộc phải áp dụng công nghệ tách parafin ra khỏi phân đoạn và sản phẩm.

3. Đối với phân đoạn gasoil nhẹ, cả hai loại dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng đều có chất lượng rất cao trên phương diện sử dụng để sản xuất nhiên liệu cho động cơ diesel tốc độ nhanh, thể hiện ở trị số xetan cao: 65,85 đối với dầu thô Bạch Hổ và 47 đối với dầu thô Đại Hùng; trong khi yêu cầu cho nhiên liệu động cơ diesel chỉ cần trị số xetan là 45. Cũng như thể hiện ở hàm lượng lưu huỳnh và hàm lượng cốc Conradson rất thấp. Tuy vậy, vấn đề tách parafin để hạ điểm đông của phân đoạn và sản phẩm này để đạt yêu cầu của nhiên liệu diesel cũng bắt buộc đặt ra cho cả hai loại dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng. Mặt khác parafin lỏng thu được trong quá trình tách ra khỏi phân đoạn và sản phẩm là nguyên liệu rất tốt cho sản xuất các chất hoạt động bề mặt vì các *n*-parafin phân bố trong phân đoạn này, tập trung nhiều nhất vào $\text{C}_{13} \div \text{C}_{18}$.

4. Phân đoạn gasoil nặng (chân không) của hai loại dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng đều là nguyên liệu tốt cho quá trình cracking xúc tác, cũng như quá trình sản xuất dầu nhờn gốc, nhờ hàm lượng các chất gây độc xúc tác rất thấp, như lưu huỳnh, nitơ, kim loại nặng, cốc Conradson và hàm lượng parafin cao. Mặt khác, phân đoạn gasoil chân không và cặn chưng cất của cả hai loại dầu thô đều là nguyên liệu tốt để sản xuất dầu nhờn gốc có chỉ số nhớt cao, với điều kiện phải dựa vào công nghệ loại bỏ sáp (dewaxing), trong trường hợp đó, sẽ thu được sáp là một sản phẩm có giá trị.

5. Phần cặn chưng cất khí quyển của cả hai loại dầu thô đều có đặc trưng chung là hàm lượng sáp cao, hàm lượng lưu huỳnh, kim loại nặng, cốc Conradson thấp, tuy vậy cặn chưng cất khí quyển của dầu thô Bạch Hổ có chất lượng cao đáng kể so với dầu thô Đại Hùng. Trên phương diện sử dụng là nhiên liệu đốt lò FO (Fuel Oil), phần cặn của cả hai loại dầu thô này đều rất lý tưởng vì hàm lượng lưu huỳnh rất thấp, dưới xa mức yêu cầu là 0,5% TL (cặn dầu Bạch Hổ là 0,05% và cặn dầu thô Đại Hùng là 0,14% TL), đồng thời không bị nguy cơ làm thủng lò do hàm lượng vanadi rất thấp. Tuy nhiên, vì hàm lượng parafin cao đã làm cho điểm đông của cả hai loại dầu thô này đều cao, ngay cả ở nhiệt độ bình thường đã đông cứng, vì vậy phải có biện pháp hâm nóng trước khi sử dụng. Trên thị trường thế giới, cặn dầu thô Việt Nam được gọi là LSWR (Low Sulfur Wax Residue) có giá trị rất cao hiện nay vì những đặc tính nói trên.

XV.3.2. Các sản phẩm của ngành tổng hợp hoá dầu đi từ dầu mỏ

Các sản phẩm hoá học được tổng hợp từ dầu khí còn được gọi là các sản phẩm hoá dầu. Các sản phẩm này vô cùng đa dạng và phong phú, chiếm đến 90% các sản phẩm hữu cơ mà con người có thể sản xuất được.

Nguồn nguyên liệu để sản xuất ra các sản phẩm hoá dầu là khí thiên nhiên, khí hoá lỏng, phân đoạn xăng thô (naphta), thậm chí còn có thể sử dụng cả phân đoạn cặn hoặc sử dụng toàn bộ dầu thô. Tuy nhiên phân đoạn càng nhẹ, công nghệ chế biến càng ít phức tạp, độ chọn lọc càng cao, hiệu quả kinh tế càng lớn. Chính vì vậy, trên thế giới để sản xuất các sản phẩm hoá dầu, phổ biến nhất và kinh tế nhất hiện nay đều dựa vào khí hydrocarbon (khí thiên nhiên và khí đồng hành) và các phân đoạn nhẹ của dầu thô (phân đoạn xăng thô hay naphta).

Trước tiên, ta xem xét lĩnh vực ứng dụng của khí. Từ khí thiên nhiên của Việt Nam, có thể sản xuất ra khí hoá lỏng LPG, LNG, từ đó sản xuất ra điện năng. Ngoài ra, có thể sản xuất ra khí tổng hợp, là nguyên liệu ban đầu để điều chế ra dầu tổng hợp, metanol, phân đạm và các sản phẩm khác (hình XV.1).

Phương hướng sử dụng các sản phẩm của nhà máy lọc dầu cho công nghiệp có thể tổng hợp hoá dầu có thể chia thành hai cụm:

a) Cụm sản xuất olefin

Nhu cầu về polyolefin ở Việt Nam dự kiến sẽ tăng trưởng mạnh để đáp ứng với nền công nghiệp sản xuất vật liệu xây dựng và bao bì. Olefin và sản phẩm có thể thu được từ phân xưởng cracking xúc tác của nhà máy lọc dầu.

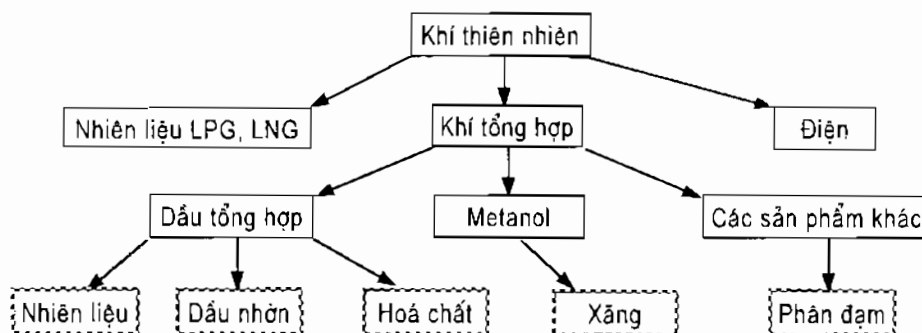
Hiện nay đang có xu hướng tối đa hoá sản xuất olefin nhẹ từ cracking xúc tác và nhờ đó thu được propylen với hiệu suất cao.

b) Cụm sản xuất aromat

Cụm sản xuất này thường được thiết kế để sản xuất các sản phẩm sau: Benzen, toluen, *o*-xylen, *m*-xylen và *p*-xylen; trong đó benzen và *p*-xylen có nhu cầu nhiều nhất. Thị trường chính cho các sản phẩm này là:

- *p*-xylen là nguyên liệu quan trọng để sản xuất terephthalic axit (PTA), là hoá chất trung gian để sản xuất sợi polyeste (PET).
- *o*-xylen được dùng để sản xuất anhydric phtalic rồi sau đó sản xuất ra hạt nhựa polyeste và các tác nhân hoá dẻo.
- Benzen là hoá chất cơ bản để sản xuất ra một số sản phẩm quan trọng như etylbenzen, xyclohexan, cumen, phenol, nitrobenzen v.v...

Dự đoán năm 2010 nhu cầu về *p*-xylen lên tới 250 nghìn tấn/năm.



Hình XV.1. Các khả năng ứng dụng của khí thiên nhiên của Việt Nam

* Naphta được xem là phân đoạn có giá trị cao nhất của dầu thô và có nhu cầu rất lớn trên thị trường, do vừa dùng để sản xuất xăng, vừa dùng để sản xuất ra các sản phẩm hoá dầu, để phục vụ cho đời sống con người và hầu hết mọi lĩnh vực hoạt động của nền kinh tế quốc dân.

Từ phân *n*-parafin có phân tử lượng lớn tách ra từ phân đoạn nặng có thể sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất nén, sáp, chất tẩy rửa tổng hợp, thuốc nhuộm v.v...

Như vậy sản phẩm của nhà máy lọc dầu sẽ đáp ứng được hầu hết các lĩnh vực tổng hợp hoá dầu, góp phần mở ra một kỷ nguyên mới về công nghiệp dầu khí của nước nhà.

XV.4. ĐỊNH HƯỚNG CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU THÔ VIỆT NAM

XV.4.1. Xu hướng ảnh hưởng đến sự lựa chọn công nghệ

Ngày nay, ngành công nghệ lọc hoá dầu đang chịu rất nhiều các yếu tố tác động đến xu hướng phát triển của công nghệ. Sự lựa chọn phương pháp chế biến nào đó phải tính toán một cách toàn diện các yếu tố ảnh hưởng thì mới có hiệu quả cao. Có rất nhiều tác động, ở đây chỉ đưa ra các một số tác động chủ yếu:

** Tiêu chuẩn về môi trường trên thế giới ngày càng khắt khe*

- Yêu cầu xăng có trị số octan cao, không sử dụng phụ gia chì, thành phần benzen phải nhỏ hơn 1%.

- Nhiên liệu diesel phải có hàm lượng lưu huỳnh thấp, nhỏ hơn 0,05% ; trị số xetan lớn hơn 45.

** Sự thay đổi cơ cấu về sản phẩm lọc dầu*

- Nhu cầu sản phẩm nhẹ tăng lên (LPG, xăng, nhiên liệu phản lực, nhiên liệu diesel).

- Nhu cầu về nhiên liệu đốt lò (FO) giảm do dư thừa, do nguồn khí thiên nhiên ngày càng nhiều có thể thay thế nhiên liệu này.

- Các sản phẩm hoá dầu cũng ngày càng cần nhiều về số lượng và chất lượng.

** Sự biến đổi về thị trường*

- Thị trường dầu mỏ ngày càng mở rộng do sự cạnh tranh, do vậy sự chênh lệch giá giữa các nơi sẽ giảm đi.

- Các nhà máy chế biến dầu lạc hậu mất dần, thay vào đó là các nhà máy hiện đại, hiệu quả chế biến sẽ tăng lên.

XV.4.1. Định hướng chế biến dầu thô Việt Nam

Từ các tác động trên, dẫn đến quan điểm và phương pháp chế biến dầu thô của nước ta cũng thay đổi. Dầu thô Bạch hổ và Đại hùng thuộc loại dầu ngọt nhẹ, rất sạch, hàm lượng lưu huỳnh cực thấp, loại hiếm trên thế giới, hàm lượng nhựa và asphalten thấp, kim loại nặng như V, Ni rất thấp. Tuy nhiên là loại dầu nhiều parafin rắn (sáp), có nhiệt độ đông đặc cao nên khó khăn trong vấn đề bốc rót vận chuyển, làm ảnh hưởng đến một số chỉ tiêu

của sản phẩm, nhất là nhiên liệu diesel và nhiên liệu phản lực như chỉ tiêu về điểm đông đặc.

Với các đặc điểm như trên, dầu thô Việt Nam nếu chế biến nông, gọi là hydroskimming (là quá trình chỉ bao gồm chưng cất khí quyển, phân đoạn naphta được xử lý bằng hydro sau đó qua quá trình reforming xúc tác để sản xuất xăng ô tô), lượng cặn còn lại đến 51,78% KL. Còn nếu thực hiện quá trình chế biến sâu (là quá trình sau chưng cất bao gồm công nghệ cracking xúc tác hiện đại (FCC), cốc hoá, hydrocracking, cracking xúc tác cận trực tiếp RFCC) thì cặn còn lại chỉ đến 6,44% KL). Có thể so sánh kết quả của các quá trình chế biến ở bảng sau:

Bảng XV.12. So sánh hiệu suất sản phẩm chế biến của dầu thô Việt Nam

TT	Tên sản phẩm	Chế biến nông <i>hydroskimming</i>	Chế biến sâu <i>Hydrocracking</i>	Chế biến sâu <i>RFCC</i>
1	Nhiên liệu khí C ₁ -C ₄ , %KL	0,15	0,17	1,40
2	LPG, %KL	1,22	2,35	6,61
3	Xăng ô tô, %KL	15,69	19,33	33,13
4	Nhiên liệu phản lực, %KL	3,85	20,91	3,92
5	Dầu hoá dân dụng, %KL	0	0	0
6	Nhiên liệu diesel DO, %KL	27,30	43,65	48,50
7	Nhiên liệu đốt lò FO, %KL	51,78	13,59	6,44

Từ sự so sánh trên cho thấy, dầu thô Việt Nam nên thực hiện quá trình chế biến sâu. Mặt khác, để phát huy ưu điểm của dầu ngọt nhẹ, nhiều parafin của nước ta thì trong tương lai, có thể pha trộn dầu Bạch Hổ và Đại Hùng với dầu chua. Hỗn hợp dầu chua-ngọt làm giảm chi phí đầu vào sẽ tăng hiệu quả khi chế biến, vì dầu chua có giá thành rẻ hơn dầu ngọt nhẹ. Khi pha trộn, sẽ dung hoà được các yếu tố mà vẫn đảm bảo chất lượng sản phẩm yêu cầu, lại có nguyên liệu để sản xuất bitum nhựa đường.

PHỤ LỤC

ĐƠN VỊ ĐO NHIỆT ĐỘ

Đơn vị đo nhiệt độ là độ. Tùy thuộc độ lớn của độ, vị trí của điểm không v.v... người ta dùng các thang nhiệt độ khác nhau: Thang nhiệt động lực hay thang Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), thang Celsius ($^{\circ}\text{C}$), thang Réaumur ($^{\circ}\text{R}$), thang Farenheit ($^{\circ}\text{F}$) v.v... Trong hệ SI, người ta lấy thang $^{\circ}\text{K}$, trong thang thực dụng quốc tế được công nhận năm 1948 người ta ký hiệu bằng $^{\circ}\text{C}$.

Các thang có $^{\circ}\text{K}$ và $^{\circ}\text{C}$ đều là thang bách phân, trong đó quãng nhiệt độ chính (giữa nhiệt độ nóng chảy của nước đá và nhiệt độ sôi của nước) là 100 độ. $1^{\circ}\text{K} = 1^{\circ}\text{C}$ (độ).

0°K là không độ tuyệt đối, còn 0°C là nhiệt độ nóng chảy của nước đá.

Nhiệt độ trong thang nhiệt động lực ($^{\circ}\text{K}$) được ký hiệu bằng chữ T, trong các thang khác bằng chữ t.

	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{R}$	$^{\circ}\text{F}$	$^{\circ}\text{K}$
Nhiệt độ sôi của nước ⁽¹⁾	100	80	212	373,15
Nhiệt độ nóng chảy của nước đá ⁽¹⁾	0	0	32	273,15
Không độ trong thang Farenheit	-17,8	-14,2	0	255,4
Không độ tuyệt đối	-273,15	-218,56	-459,76	0

Quan hệ giá trị giữa các thang nhiệt độ khác nhau như sau:

$$\begin{aligned} 1^{\circ}\text{C} &= 0,8^{\circ}\text{R} = 1,8^{\circ}\text{F} = 1^{\circ}\text{K} & 1^{\circ}\text{F} &= 0,5556^{\circ}\text{C} = 0,445^{\circ}\text{R} = 0,5556^{\circ}\text{C} \\ 1^{\circ}\text{R} &= 1,25^{\circ}\text{C} = 2,25^{\circ}\text{F} = 1,25^{\circ}\text{K} & 1^{\circ}\text{K} &= 1^{\circ}\text{C} = 0,8^{\circ}\text{R} = 1,8^{\circ}\text{F} \end{aligned}$$

Công thức tính đổi nhiệt độ giữa các thang như sau:

Đổi $^{\circ}\text{C}$ thành $^{\circ}\text{R}$, $^{\circ}\text{F}$ và $^{\circ}\text{K}$:

$$n^{\circ}\text{C} = \frac{4}{5}n^{\circ}\text{R} = \left(\frac{9}{4}n + 32\right)^{\circ}\text{F} = (n + 273,15)^{\circ}\text{K}$$

⁽¹⁾ Ở áp suất thường (760 mmHg).

Đổi $^{\circ}R$ thành $^{\circ}C$, $^{\circ}F$ và $^{\circ}K$:

$$n^{\circ}R = \frac{5}{4}n^{\circ}C = \left(\frac{9}{4}n + 32\right)^{\circ}F = \left(\frac{5}{4}n + 273,15\right)^{\circ}K$$

Đổi $^{\circ}F$ thành $^{\circ}C$, $^{\circ}R$ và $^{\circ}K$:

$$n^{\circ}F = \frac{5}{9}(n - 32)^{\circ}C = \frac{4}{9}(n - 32)^{\circ}R = \left[\frac{5}{9}(n - 32) + 273,15\right]^{\circ}K$$

Đổi $^{\circ}K$ thành $^{\circ}C$, $^{\circ}R$ và $^{\circ}F$:

$$n^{\circ}K = (n - 273,15)^{\circ}C = \frac{4}{5}(n - 273,15)^{\circ}R = \left[\frac{9}{5}(n - 273,15) + 32\right]^{\circ}F$$

Ghi chú: n - cùng một số ở vế trái và vế phải của mỗi đẳng thức.

ĐƠN VỊ LỰC

Đơn vị lực (P) truyền cho một đơn vị khối lượng (m) một gia tốc bằng một đơn vị độ dài (l) chia cho bình phương của đơn vị thời gian (s)

$$P = \frac{m \cdot l}{s^2}$$

Niutơn (N) 1 kg.m/s^2	Dyn (dyn) 1 g.cm/s^2	Kilôgam lực (kG) $1 \text{ kg.9,80665 m/s}^2$	Gam lực (G) $1 \text{ g.9,80665 m/s}^2$
1	10^5	0,101972	101,972
10^{-5}	1	$1,01972 \cdot 10^{-6}$	$1,01972 \cdot 10^{-3}$
9,80665	980,665	1	1000
$0,980665 \cdot 10^{-2}$	980,665	0,001	1

Ghi chú: 1 pound lực (lbf) = 4,44822 N .

ĐƠN VỊ CÔNG

Đơn vị công sinh ra bởi một đơn vị lực khi chuyển dời điểm đặt của nó một đơn vị độ dài theo phương của lực đó.

Jun (J) (N.m)	Kilôjun (kJ)	Ec (ec)	Kilôgam lực mét (kG.m)	Oat giờ (Wh)	Kilôoat giờ (kWh)	Calo (cal)
1	0,001	10^7	$1,02.10^{-1}$	$2,78.10^{-4}$	$2,78.10^{-7}$	0,239
1000	1	10^{10}	102	$2,78.10^{-1}$	$2,78.10^{-4}$	239
10^{-7}	10^{-10}	1	102.10^3	$2,78.10^{-11}$	$2,78.10^{-14}$	$2,39.10^{-8}$
9,81	$9,81.10^{-3}$	$9,81.10^7$	1	$2,72.10^{-3}$	$2,72.10^{-6}$	2,344
$3,6.10^3$	3,6	$3,6.10^{10}$	367	1	0,001	860
$3,6.10^6$	$3,6.10^3$	$3,6.10^{13}$	367.10^3	1000	1	860.10^3
4,186	$4,186.10^{-3}$	$1,182.10^7$	0,127	$1,162.10^{-3}$	$1,162.10^{-6}$	1

Ghi chú:

1. Khi dẫn nờ từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 tại một áp suất p không đổi, thực hiện một công $A = p(V_2 - V_1)$. Trong sách báo còn gặp đơn vị đo công đó là lít.atmôtphe (l.atm); $1 \text{ l.atm} = 101.33 \text{ J} = 0,10133 \text{ kJ} = 10^3 \text{ cm}^3.1,0133.10^6 \text{ dyn/cm}^2 = 1,0133.10^9 \text{ ec} = 10,333 \text{ kG.m} = 0,0282 \text{ Wh} = 2,82.10^{-5} \text{ kWh} = 24,2 \text{ cal}$.
2. Còn gặp đơn vị đo công 1 mã lực giờ = $2650 \text{ J} = 2,7.10^5 \text{ kG.m} = 0,736 \text{ kWh} = 633 \text{ kcal}$.
3. Đối với kilôgam (lực).mét người ta đề nghị dùng pondơ (p); $1 \text{ pondơ} = 9,80665 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2 = 9,80665 \text{ N.m}$; $1 \text{ kilôpondơ (kp)} = 9806,65 \text{ N.m}$.

ĐƠN VỊ CÔNG SUẤT

Đơn vị công suất là công suất của một đơn vị công sản ra trong một đơn vị thời gian.

Oat (W) (jun trong 1 giây)	Kilôoat (kW) (kilôjun trong 1 giây)	kG.m/s	call/s	kcal/h	Mã lực
1	0,001	0,102	0,239	0,860	0,00136
1000	1	102	239	860	1,36
9,81	$9,81.10^{-3}$	1	2,345	8,44	0,01333
4,1868	$4,1868.10^{-3}$	0,127	1	3,6	0,0057
1,163	$1,163.10^{-3}$	0,1186	0,278	1	0,00158
735,5	0,763	75	176	633	1

Ghi chú:

1. Một mã lực hay còn gọi là ngựa được ký hiệu là HP. Một mã lực ở Anh và Mỹ được ký hiệu là h.p và bằng $745,7 \text{ W} = 76,05 \text{ kG.m/s} = 1,014 \text{ HP} = 10,7 \text{ kcal/ph.}$
2. 1 foot-pound (lực) (ft-lbf)/s = 1,3558 W = 0,3238 cal/s = 0,77 BTU/ph = 0,00182 h.p.
BTU là đơn vị nhiệt của Anh, $1 \text{ BTU} = 2,930.10^{-4} \text{ kWh} = 0,2930 \text{ Wh} = 0,252 \text{ kcal} = 1055 \text{ J} = 107,56 \text{ kG.m.}$

ĐƠN VỊ ÁP SUẤT

Đơn vị áp suất là áp suất trên một đơn vị bề mặt, do tác dụng của một trọng tải bằng một đơn vị lực phân bố đều khắp trên nó.

Niuton trên mét vuông (1 N.m^2)	Bar (b) (10^5 N/m^2)	Millimet thủy ngân (mmHg) (0°C)	Millimet nước (mmH ₂ O) (4°C)	Mét nước (mH ₂ O) (4°C)	kG/cm ² atmôtphe kỹ thuật (at)	Áp suất chuẩn hay áp suất vật lý (atm)
1	10^{-5}	0,0075	0,10197	10197	$1,0197.10^{-5}$	$9,87.10^{-6}$
10^5	1	750,06	10197	10,197	1,0197	0,987
133,322	$133,22.10^{-16}$	1	13,595	0,013595	0,00136	0,001316
9,80665	$98,0665.10^{-6}$	0,07356	1	0,001	10^{-4}	$9,678.10^{-4}$
9806,65	$98066,5.10^{-6}$	73,56	1000	1	0,1	$9,678.10^{-2}$
98066,5	980665.10^{-6}	735,56	10000	10	1	0,9678
101325	1,01325	760	10332	10,332	1,0332	1

Ghi chú:

1. Áp suất chuẩn là áp suất của một cột thủy ngân cao 760 mm tính từ đáy nằm ngang của cột với trọng lượng riêng của thủy ngân $13,5950 \text{ kg/cm}^3$ và gia tốc chuẩn của sự rơi tự do $980,665 \text{ cm/s}^2$.
 2. $p = p_a - p_b$; p là áp suất dư; p_a - áp suất tuyệt đối; p_b là áp suất khí quyển (đo được bằng áp kế) $p_a > p_b$. Khi đo áp suất dư p bằng atmôtphe kỹ thuật, đôi khi atmôtphe được ký hiệu là at, ($p_h = p_b - p_a$; p_h là áp suất chân không, $p_a < p_b$).
- Atmôtphe kỹ thuật at; $1 \text{ at} = 1 \text{ kG/cm}^2 = 0,980665 \text{ bar} = 735,56 \text{ mmHg} = 9,81.104 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ m}^{-1}.\text{kg.s}^{-2} = 10 \text{ mH}_2\text{O}$.
3. Áp suất chuẩn là áp suất tuyệt đối bằng 1 atm; còn gọi là atmôtphe chuẩn (hay atmôtphe vật lý);

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,0332 \text{ at} = 760 \text{ mmHg} = 10,33 \text{ mH}_2\text{O}.$$

4. Còn gặp đơn vị áp suất bar;

$$1 \text{ bar} = 1 \text{ dyn/cm}^2 = 0,1 \text{ N/m}^2 = 750 \text{ mmHg ở } 0^\circ\text{C}.$$

5. Còn gặp đơn vị torr;

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg} = 0,1 \text{ cm} \cdot 13,596 \text{ g/cm}^3 \cdot 981 \text{ cm/s}^2 = 1333,2 \text{ bar}.$$

6. Còn gặp đơn vị áp suất pascan (Pa);

$$1 \text{ Pa} = 10 \text{ dyn/cm}^2 = 0,0075 \text{ mmHg} = 1 \text{ N/m}^2;$$

$$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa} = 10,197 \text{ kG/cm}^2$$

7. Áp suất khí quyển ở ngang mặt biển là $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 10,33 \text{ mH}_2\text{O}$.

ĐƠN VỊ ĐỘ NHỚT

Độ nhớt động lực μ (theo thuật ngữ trước kia là độ nhớt tuyệt đối η) tính bằng N.s/m^2

$$1 \text{ N.s/m}^2 = 1 \text{ kg/ms} \text{ (vì trong hệ SI: } 1 \text{ N} = 1 \text{ kg.m/s}^2\text{)}$$

Thường gặp đơn vị đo là poazơ (P):

$$1 \text{ poazơ} = 0,1 \text{ N.s/m}^2 = 1 \text{ dyn.s/cm}^2 = 1 \text{ g/cm.s}$$

Độ nhớt của nước ở $20,2^\circ\text{C}$ bằng 1 cP (centipoazơ) = 0,01 P (poazơ) = 1 mPa.s

Độ nhớt động học ν là tỷ số giữa độ nhớt động lực của chất lỏng và tỷ trọng của nó ($\nu = \mu/\rho$) được tính bằng m^2/s . Đơn vị thông dụng của độ nhớt động học là stóc (St), $1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} = 100 \text{ cSt}$ (centistóc).

Độ nhớt tỷ đối là tỷ số giữa độ nhớt của chất lỏng và độ nhớt của chất lỏng chuẩn (thường là nước) ở cùng nhiệt độ hoặc ở 0°C (hệ số nhớt của nước ở 0°C là 1,79 cP, ở 20°C là 1,002 cP).

Ghi chú:

1) Trong một số ngành kỹ thuật người ta gọi độ nhớt tỷ đối là độ nhớt riêng

2) Trong sách báo còn gặp thuật ngữ độ nhớt riêng (η_r)

$$\eta_r = \eta_{t,d} - 1 \quad \eta_{t,d}: \text{độ nhớt tỷ đối}; \quad \eta_{t,d} = \frac{t_1 \cdot \rho_1}{t_2 \cdot \rho_2}$$

t_1, ρ_1 – thời gian chảy và tỷ trọng của chất nghiên cứu.

t_2, ρ_2 – thời gian chảy và tỷ trọng của chất chuẩn.

Độ nhớt cũng tính bằng các đơn vị kỹ thuật, thứ nguyên của chúng là kG.s/m^2 , đơn vị kỹ thuật của độ nhớt = $1 \text{ kG.s/m}^2 = 98,1 \text{ P}$; $1 \text{ P} = 0,0102$ đơn vị kỹ thuật.

Đại lượng nghịch đảo của độ nhớt gọi là độ lưu (thường tính bằng poazơ nghịch đảo) ký hiệu là $1/\mu$;

$$1 \text{ poazơ nghịch đảo} = 10 \text{ m}^2/\text{N.s} = 10 \text{ m.s/kg.}$$

Trong kỹ thuật người ta dùng rộng rãi nhớt kế Engle để xác định độ nhớt quy ước, tính bằng độ Engle ($^{\circ}E$). Số độ Engle là tỷ số giữa thời gian chảy (bằng giây) của 200 ml chất khảo sát và thời gian chảy (bằng giây) của 200 ml nước ở 20°C .

Cách ghi: E_{20}^{50} : chữ số ở trên ghi nhiệt độ khi xác định thời gian chảy của chất lỏng khảo sát; chữ số ở dưới chỉ nhiệt độ của nước khi đo.

- Tương quan giữa $^{\circ}E$ và độ nhớt μ (hay η) tính bằng poazơ:

$$\mu = [0,0731E - (0,63/E)].\rho \quad \text{trong đó } \rho \text{ là khối lượng riêng, g/cm}^3.$$

- Tương quan giữa $^{\circ}E$ và độ nhớt động ν , tính bằng cm^2/s :

$$\nu = 0,0731E - (0,631/E)$$

$^{\circ}E$	1	2	3	4	5	7,5
ν	0,0100	0,1147	0,1983	0,2766	0,3529	0,5398
$^{\circ}E$	10	15	20	30	40	50
ν	0,7247	1,0928	1,4588	2,1909	2,9224	3,6537

ĐỔI TỶ TRỌNG d_t^I CỦA CHẤT LỎNG VỀ d_4^I

Trong các sách tra cứu, người ta thường ghi tỷ trọng của chất lỏng đối với nước ở 4°C (d_4^I). Vì vậy trong những trường hợp mà tỷ trọng của chất lỏng (d) được xác định ở nhiệt độ (t) giống nhiệt độ cho trong bảng tra cứu, còn dụng cụ dùng để xác định d lại cho giá trị d_t^I (ví dụ $d_{15,56}^{15,56}$, d_{20}^{20} , v.v....) thì cần chuyển d_t^I về d_4^I .

Chuyển d_t^I về d_4^I theo công thức sau:

$$d_4^I = d_t^I - d_t^I (1 - D)$$

D – tỷ trọng của nước ở nhiệt độ t

Ví dụ, ta có $d_{20}^{20} = 1,2160$ thì đổi thành:

$$d_4^I = 1,2160 - 1,2160 \times 0,0018 = 1,2160 - 0,0022 = 1,2138$$

$^{\circ}\text{C}$	$1 - D$	$^{\circ}\text{C}$	$1 - D$	$^{\circ}\text{C}$	$1 - D$	$^{\circ}\text{C}$	$1 - D$
0	0,00013	13	0,00060	17,6	0,0013	22	0,0022
4	0,00000	14	0,00073	18	0,0014	23	0,0024
10	0,00027	15	0,00087	19	0,0016	24	0,0027
11	0,00037	15,6	0,00097	20	0,0018	25	0,0029
12	0,00048	16	0,0010	21	0,0020	30	0,0044
12,5	0,00054	17	0,00127				

QUAN HỆ GIỮA ĐƠN VỊ ANH VÀ ĐƠN VỊ HỆ MÉT

Đơn vị đo độ dài

1 mile (đọc là mailơ, ký hiệu là mile) = 1760 yard = 1,609 km;
 1 nautical mile (đọc là noticơn mailơ) = 1,853 km
 1 yard (đọc là yadơ, ký hiệu yd.) = 3 foot (fut, ft.) = 36 inch (inhơ, in.)
 1 yard = 0,9144 m; 1 foot = 30,48 cm; 1 inch = 25,400 mm.

Đơn vị đo hệ mặt

1 square mile (sque mailơ, sq. mile) = 640 acre = 258,99 ha
 1 acre (âyơơ, A) = 4840 square yard = 0,4047 ha
 1 square yard (sq. yd.) = 9 square foot = 0,8361 m²
 1 square inch (sq. in.) = 6,42 cm²

Đơn vị đo thể tích

1 cubic yard (kiubic yadơ, cu. yd.) = 27 cubic foot = 0,7646 m³
 1 cubic foot (cu. ft.) = 1728 cubic inch = 0,02832 m³
 1 cubic inch (cu. in.) = 16,387 cm³

Đơn vị đo dung tích chất lỏng

1 gallon (galơ, gal.) = 4 quart (cuơơ, qt.) = 8 pint (paintơ, pt.)
 1 barrel (berơ, bbl.) (Mỹ) = 31,5 gallon = 1,59 l
 (Anh) 1 gallon = 4,546 l; 1 quart = 1,136 l; 1 pint = 0,586 l
 (Mỹ) 1 gallon = 3,785 l; 1 quart = 0,946 l; 1 pint = 0,473 l

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Trần Mạnh Trí*. Dầu khí và dầu khí ở Việt Nam. Nhà xuất bản Khọc và Kỹ thuật, 1996.
2. *Trần Mạnh Trí*. Hoá học dầu mỏ và khí. Đại học Bách khoa Hà Nội, 1979.
3. *Trần Mạnh Trí, Trương Đình Hợi*. Đặc tính dầu thô Việt Nam và hướng sử dụng hợp lý. Tạp chí Hoá học T. 35, 3b, tr. 31 - 39, 1997.
4. *Trương Đình Hợi*. Đặc tính dầu mỏ Việt Nam. Tập san Hội nghị khoa học dầu khí, 1997.
5. *Nguyễn Hữu Phú*. Ứng dụng của zeolit trong lọc, hoá dầu. Tạp chí Hoá học, T. 35, số 3b, tr. 8 - 22, 1997.
6. *Hội nghị Khoa học công nghệ 2000*: “Ngành dầu khí trước thềm thế kỷ 21”, tập II. Nhà xuất bản Thanh niên, Hà Nội 2000
7. *C. Kajdas*. Dầu mỡ bôi trơn. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 1993.
8. *C. Naccache, P. Mériaudeau, C. Colin*. Hội thảo về dự án xúc tác lọc, hoá dầu Pháp – Việt, 1995.
9. *A. Ringwelsky, Coughlin, Miechele*. Xúc tác lọc, hoá dầu. American. 1995.
10. *V. I. Pernman*. Sổ tay hoá học. Bản dịch. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà nội, 1972.
11. *Robert W. Miller*. Lubricants and their application. New York, 1993.
12. *Watkins R. N.* Petroleum refinery distillation. 1973, Houston, Gulf. Publishing Company.
13. *Donall W.* Zeolit molecular. Sieve (Structure, chemistry and use), 1978.
14. *Erikh V.N., Rasina M.G., Rudin M.G.* The chemistry and technology of petroleum and gas, 1985.
15. *Thomats, Jonhson*. Petroleum engineering refinery, 1982.
16. *Tatsch J. H.* Petroleum deposits sudbury, 1974.

17. *George V. Dyroff*. Petroleum Products. ASTM, Philadelphia, 1989.
18. World gasoline and diesel fuel survey, 1995.
19. Formation institute. Raffinage, Petrochimie - Chimie - Ingénierie. 1998. ENSPM.
20. *S. Sivasankar, K. M. Reddy and P. Ratnasamy*. Catalyst in Petroleum Refining, 1989.
21. *Naccache C*. Zeolithes: Structure - Composition. Ecole Catalyse Vietnam, 1966.
22. *P. Mériaudeau, C. Naccache*. Cat. Rev. Sci. Eng. 39, 1997, p. 5 - 48.
23. *A. Szoke, F. Solymosi*. J. Applied Catalysts A: General 142, 1966, p. 361 - 374.
24. *P. Mériaudeau, C. Naccache*. Journal of Molecular Catalysis A. Chemical 144, 1999, p. 169 - 471.
25. *Lunford J. H., Wang D*. Journal studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 107, 1977, p. 275 - 261.
26. *Hagler Bailly Services, Christopher Weaver*. Implementer's Guide to phasing out lead in Gasoline. USA, 1999.
27. *Jack H. Lunsford*. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels. J. Catalysis today 63, 2000, 165 - 174.
28. *J. Heveling, C. P. Nicolaidis*. Catalyst and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene. J. Applied Catalysis A. General 173, 1998, 1 - 9.
29. *Qinglin Zhang, Margarita Kantcheva*. Oligomerization of ethylene in a slurry reactor using a nickel/sulfated alumina Catalyst. J. Ind. Eng. Chem. Res. 1007, 36, 3433 - 3438.
30. *Jemes H. Gary, Glenn E. Handwerk*. Petroleum Refining: Technology and Economics. New York, 1994.
31. *A. F. Diwell*. The role of Caria in three-way Catalysts. Catalysis and Automotive Pollution Control II; Elsevier, 1991.
32. *Sampicri et al*. Catalysis Today, 2005.
33. *Wan et al*. Journal of Catalysis, 2005.
34. *R. E. Maples*. Petroleum Refinery Process Economics, Pennwell Publishing Co., Tulsa, OK, 1993.

35. *Гуревич И. Л.* Технология переработки нефти и газа. Част 1, М., Химия, 1972.
36. *Суханов В. П.* Каталитические процессы в нефти переработке. Москва, Химия, 1979.
37. *Эрих В. Н.* Химия и технология нефти и газа. М., 1985.
38. *Б. В. Войцехновский, А. Корма.* Каталитический крекинг. Пер. с Англ., Москва, Химия, 1990.
39. *Смидович Е. В.* Технология переработки нефти и газа. М., Химия, 1980.
40. *Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г.* Химия и технология нефти и газа. Изд. "Химия", Л. 1985.
41. *Абдульминев К. Г., Ахметов А. Ф.* Исследование технологии получения низкоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных топлив. Башкирский химический журнал. 2003. Том 10, N3.

HOÁ HỌC DẦU MỎ VÀ KHÍ

(In lần thứ 4 có sửa chữa và bổ sung)

Tác giả: PGS. TS. ĐINH THỊ NGỌ

Chịu trách nhiệm xuất bản:

TS. PHẠM VĂN DIỄN

Biên tập:

NGUYỄN NGỌC – PHẠM VĂN

Chế bản:

DƯƠNG VĂN QUYẾN

Vẽ bìa:

HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 Trần Hưng Đạo – Hà Nội

In 500 cuốn, khổ 16 × 24 cm, tại Công ty cổ phần In Hàng không
Số đăng ký KHXB: 82-2008/CXB/129-02/KHKT cấp ngày 14/01/2008
QĐXB xuất bản số: 160/QĐXB-NXB KH&KT cấp ngày 29/07/2008
In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2008

2 0 8 1 7 8

Huá dàu mỗ và khí



0906090000086

82.000

Giá: 82.000đ